NEUE FOLGE · BAND 133 · HEFT 9–10

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, H. MEERWEIN
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. —.60

Ausgegeben am 21. April 1932

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen und Elektrotechnischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen

Alfons Schloemer: Beiträge zur Kenntnis lumineszierender Verbindungen, II 257

Mitteilungen aus der Chemischen Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes in Prag

Hanns John: Chinolinderivate, XXXVIII. Synthese 2-phenylierter-3-Oxy-chinolin-4-carbonsäuren 259

Mitteilung aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie der Technischen Hochschule zu Dresden

A. Heiduschka und W. Biethan: Beiträge zur Kenntnis der Reduktionsverhältnisse von Fehlingscher Lösung 273

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn, anorgan. Abteilung

Heinrich Rheinboldt und Alfred Luyken: Dioxan und organische Jodide. III. Mitteilung über Molekülverbindungen des Dioxans. (Mit 4 Figuren im Text.) 284

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

Ernst Müller und Curt Hönn: Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Di- und Trichloräthylen 289

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

Ernst Müller und Otto Roser: Über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Butadien 291

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 133, Heft 9—10 April 1932

Mitteilung aus dem Chemischen und Elektrotechnischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen

Beiträge zur Kenntnis lumineszierender Verbindungen, II

Von Alfons Schloemer

(Eingegangen am 5. Februar 1932)

In derselben Art, wie in der ersten Mitteilung angegeben[1]), wurden auch Mischungen aus den Oxyden des Thoriums und des Ceriums bezüglich ihrer Lumineszenz im Kathodenstrahl untersucht. Das Thoriumoxyd ist als lumineszierend bereits von Ch. Baskerville[2]) angegeben worden, jedoch ist ihm der wirksame Bestandteil unbekannt geblieben. Es dürfte sich dabei auch um oxydische Verunreinigungen seltener Erden gehandelt haben.

Dargestellt wurden diese Leuchtmassen durch Anfeuchten des sehr fein gepulverten Thoriumoxyds mit einer Cernitratlösung, Verdampfen des Wassers unter Rühren mit einem Platindraht und nachfolgendem heftigen Glühen im elektrischen Ofen.

Während im ultravioletten Licht einer Quarzlampe mit Uviolfilter und auch im nicht konzentrierten Kathodenstrahl an den Massen keine Leuchterscheinungen wahrgenommen werden konnten, zeigte sich bei Bestrahlung mit konzentriertem Kathodenstrahl (70 kV Erregerspannung) eine starke, aber nach beendeter Erregung schnell wieder abklingende Lumineszenz. Allerdings erreichte das Material erst nach einer Bestrahlung von der Dauer etwa einer halben Sekunde seine höchste Leuchtkraft.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **133**, 51 (1932).

[2]) Ch. Baskerville u. G. F. Kunz, Am. Journ. of Science IV, 17, 79 (1904).

Diese Tatsache deutet darauf hin, daß die zur Lichtemission[1]) notwendige Elektronenbeweglichkeit[2]) erst bei einem bestimmten, durch die Beschießung mit Kathodenstrahlen hoher Geschwindigkeiten erreichbaren Minimalerregungszustand[3]) möglich wird. Beim Thoriumoxyd kann die größte Lichtausbeute nur bei einem Gehalt an Cerium, berechnet als CeO_2, von 0,9 % erhalten werden.

Sowohl bei höherem, wie auch bei niedrigerem Gehalt an CeO_2 ist die Leuchtmasse weniger ergiebig. Das ist bemerkenswert insofern, als dieses Verhältnis von ThO_2 zu CeO_2 auch beim Auerglühlicht sich als das günstigste erwiesen hat. Die Lumineszenzfarbe der Leuchtmasse mit 0,9 % CeO_2 ist gelbrot; bei steigendem Cergehalt wird sie braunrot, bei sinkendem Gehalt geht sie in Rosa über.

---

[1]) Ph. Lenard, Ann. d. Phys. 31, 674 (1910).

[2]) Ph. Lenard u. S. Sealand, Ann. d. Phys. 28, 476 (1909).

[3]) Ob dieser „Erregungszustand" durch die elektrischen oder durch die Wärmewirkungen des Kathodenstrahls zustande kommt, bleibt dahingestellt.

Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes in Prag

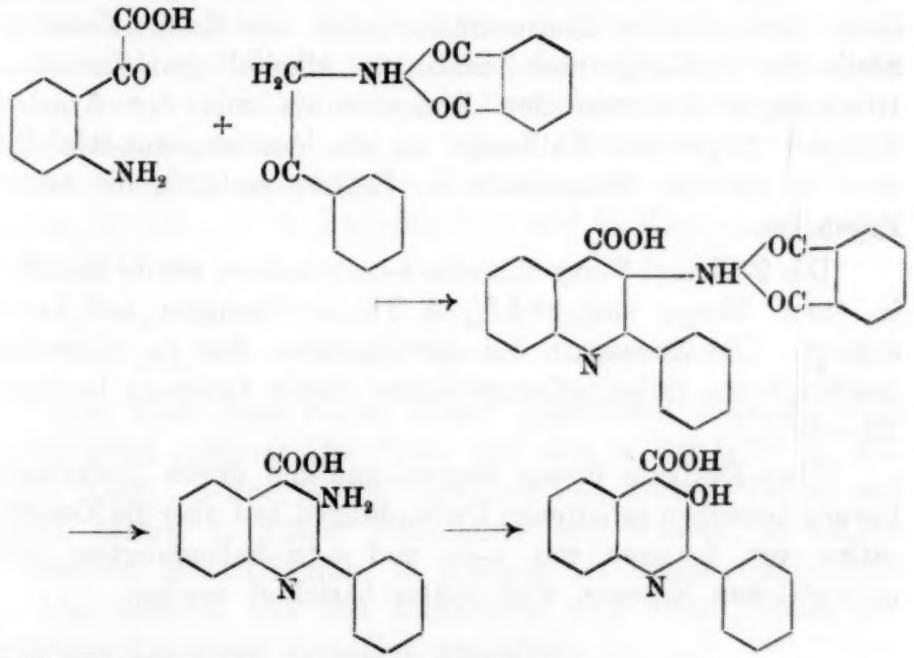
Chinolinderivate, XXXVIII

Synthese 2-phenylierter-3-Oxy-chinolin-4-carbonsäuren

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 17. Februar 1932)

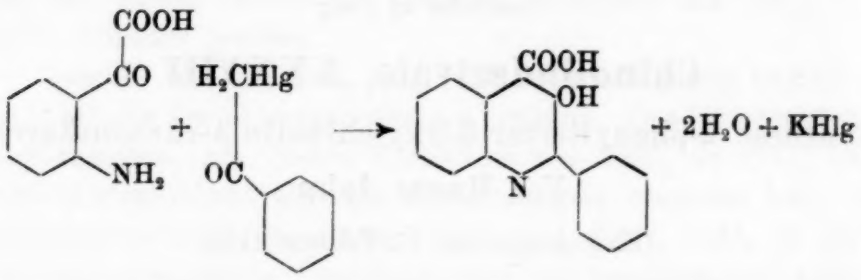
Die 2-Phenyl-3-oxy-chinolin-4-carbonsäure wurde bereits von **Fr. Nicolaier und M. Dohrn**[1]) erwähnt. — Von **S. Berlingozzi und C. Marzella**[2]) wurde diese Verbindung durch Vereinigung von Isatin mit ω-Phenacyl-phthalimid, Abspalten der Phthalsäure von der so erlangten 2-Phenyl-3-phthalimido-chinolin-4-carbonsäure und Überführung der Aminogruppe in Hydroxyl erhalten.



[1]) Deutsches Archiv f. klin. Medizin **93**, 347 (1908).

[2]) Chem. Zentralbl. **1924**, II, S. 2368 [Atti R. Accad. dei Lincei, Roma (5) **32**, II, 403—406 (1923)].

Ein einfacheres und kürzeres Verfahren zur Darstellung der in Frage stehenden Säure und ihrer Substitutionsprodukte wurde in der Kondensation von Isatin bzw. dessen Homologen mit ω-halogenierten, fett-aromatischen Ketonen gefunden. Z. B.



Bei mit Isatin und ω-halogeniertem Acetophenon durchgeführten Versuchen wurde beobachtet: ω-Chlor-acetophenon ergab unter den günstigsten bisher angewandten Bedingungen geringere Ausbeuten als ω-Brom-acetophenon. Mit ω-Jod-acetophenon wurden unter den gleichen Verhältnissen nur Spuren der angestrebten Säure gewonnen. — Bei Verwendung von ω-Brom-acetophenon erwies sich die Benutzung von Natronlauge verschiedener Konzentration oder von Kaliumacetat an Stelle der Kalilauge und Zusatz von Alkohol ohne Vorteil. — 15 stündiges Erhitzen der Komponenten mit der 5 fachen Menge[1]) 33 prozent. Kalilauge als die des angewandten Ketons — auf dem Wasserbade — lieferte vorläufig die besten Ergebnisse.

Die 2-Phenyl-3-oxy-chinolin-4-carbonsäure wurde zunächst in einer Menge von 38,5 % d. Th. — bezogen auf Isatin erlangt. Die Ausbeuten bei der Synthese der im folgenden beschriebenen Substitutionsprodukte dieser Substanz betrugen 22—66 %.

Über Derivate dieser Säuren und die durch Decarboxylierung derselben erhaltenen Verbindungen und über die Kondensation von Isatinen mit ω-di- und ω-tri-halogenierten, fett-aromatischen Ketonen wird später berichtet werden.

---

[1]) H. John, dies. Journ. [2] 117, 214 (1927).

Beschreibung der Versuche

(Durchgeführt von **Robert Fränkel**)

2-Phenyl-3-oxy-chinolin-4-carbonsäure, $C_6H_5.C_9H_4N.OH.COOH$

3 g Isatin werden in 15 g frisch bereiteter 33 prozent. Kalilauge gelöst, 2,8 g ω-Brom-acetophenon[1]) (Schmp. 50°) zugefügt und die Mischung 15 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf werden 50 ccm Wasser zugesetzt, die Flüssigkeit 5 Minuten zum schwachen Sieden erhitzt, warm filtriert und der Rückstand zweimal mit je 50 ccm 2prozent. Soda ausgekocht. — Das auf dem Filter gesammelte Harz wiegt nach Waschen und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 0,5 g. — Die vereinigten Filtrate werden auf dem Wasserbade auf die Hälfte eingeengt, nach Zugabe von ein wenig Tierkohle filtriert, in der Kälte mit 2n-Essigsäure angesäuert und 24 Stunden im Eisschrank stehen gelassen. Dann wird der gelbe Niederschlag mit kaltem Wasser neutral gewaschen und erst im Vakuum, später bei 110° gewichtskonstant getrocknet. Menge: 1,9 g. Schmp. 199°. Diese Substanz wird in 100 ccm 1 prozent. Soda gelöst, die Lösung filtriert und wie früher mit 2n-Essigsäure angesäuert. Das Produkt wird zweimal aus je 50 ccm Alkohol umkrystallisiert, wodurch gelbe, prismatische Krystalle vom Schmp. 207° erhalten werden. — S. Berlingozzi und C. Marzella[2]) geben 206—207° an.

0,2462 g Subst.: 11,7 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{16}H_{11}O_3N$ Ber. N 5,28 Gef. N 5,20

Die über diese Säure bisher gemachten Angaben seien nachfolgend ergänzt: Die Säure löst sich in der Hitze in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und Amylalkohol, Benzol, Toluol und Xylol, schwer in Äther, Petroläther und Wasser, in heißen verdünnten Mineralsäuren, in Eisessig bei Zimmertemperatur. — Das Natrium und das Kaliumsalz wird beim Kochen der wäßrigen Lösungen derselben gespalten.

---

[1]) B. Möhlau, Ber. 15, 2465 (1882).

[2]) Chem. Zentralbl. 1924, II, S. 2368.

2-Phenyl-3-oxy-6-chlor-chinolin-4-carbonsäure, $C_6H_5.C_9H_3ClN.OH.COOH$

1,5 g 5-Chlor-isatin[1]) (Schmp. 247°), gelöst in 6 g 33prozent. Kalilauge, werden mit 1,2 g ω-Brom-acetophenon 15 Stunden wie vorstehend angegeben erwärmt. Nach Zugabe von 30 ccm Wasser wird 5 Minuten gekocht, filtriert und das auf dem Filter gesammelte Harz portionsweise so lange mit 2prozent. Soda ausgekocht, bis eine Probe des Filtrates mit Essigsäure nach längerem Stehen keine Fällung gibt. — Hierfür sind etwa 100 ccm Sodalösung erforderlich. — Die Menge des Harzes beträgt nach Waschen und Trocknen 1,1 g. — Die vereinigten Filtrate werden wie oben beschrieben behandelt. Ergebnis: 1,0 g Substanz vom Schmp. 205°. Lösen in 50 ccm 2prozent. Soda und Ansäuern des Filtrates mit Essigsäure liefert 0,95 g eines bei 209° schmelzenden Produktes. Umkrystallisation aus 10 ccm 75prozent. Alkohol ergibt gelbe, prismatische Krystalle. Schmp. 211°.

0,2242 g Subst.: 9,3 ccm N (22°, 746 mm).

$C_{16}H_{10}O_3NCl$ Ber. N 4,68 Gef. N 4,51

Die Säure löst sich leicht in heißem Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Benzol und Toluol, schwer in Äther, Petroläther und Wasser, leicht in verdünnten Mineralsäuren und Eisessig.

Li-, Be- und Mg-Salz: in Wasser leicht löslich. Al-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Ag-, Cd-, Au-, Hg- und Bi-Salz: undeutlich krystallisierte Niederschläge. Ca-Salz: prismatische Nadeln. Cu-Salz: feine Nadeln. Zn-Salz: farblose, würfelförmige Krystalle. Sr-Salz: Prismen. Sn-Salz: amorph erscheinende Fällung. Pb-Salz: große, unregelmäßige Platten.

2-Phenyl-3-oxy-6-brom-chinolin-4-carbonsäure, $C_6H_5.C_9H_3BrN.OH.COOH$

3 g 5-Brom-isatin[2]) (Schmp. 248°), gelöst in 10,5 g 33prozent. Kalilauge, werden mit 2,1 g ω-Brom-acetophenon wie früher erwärmt und der Versuch — gleich den nachfolgenden — in der bei der Darstellung der 2-Phenyl-3-oxy-6-chlor-chinolin-4-carbonsäure geschilderten Weise auf-

[1]) L. Marchlewski, Ber. 14, 1033 (1881); D.R.P. 206537.
[2]) W. Borsche u. W. Jakobs, Ber. 47, 360 (1914).

gearbeitet. Ergebnis: 0,3 g Harz und 1 g bei 185° schmelzende Säure. Umkrystallisation aus 40 ccm Methylalkohol liefert gelbe, prismatische Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2548 g Subst.: 9,1 ccm N (22°, 746 mm).

$C_{16}H_{10}O_3NBr$ Ber. N 4,07 Gef. N 3,9

Die Säure löst sich leicht in Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Äther und Eisessig, in der Hitze in Methylalkohol, Benzol und Toluol, schwer in Petroläther und Wasser, sehr leicht in verdünnten Mineralsäuren.

Li- und Sn-Salz: in Wasser sehr leicht löslich. Be-, Al-, Ca-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Ag-, Cd-, Pt-, Au-, Hg- und Bi-Salz: amorph erscheinende Fällungen. Zn-Salz: große Prismen. Sr-Salz: Nadeln. Cu-Salz: unregelmäßige Platten. Pb-Salz: undeutlich krystallisierter Niederschlag.

2-Phenyl-3-oxy-6-jod-chinolin-4-carbonsäure, $C_6H_5.C_9H_3JN.OH.COOH$

2,5 g 5-Jod-isatin[1]) (Schmp. 264°) und 1,5 g ω-Bromacetophenon in 7,5 g 33prozent. Kalilauge: 2,1 g Harz und 0,8 g Substanz vom Schmp. 194°. Durch Umkrystallisation aus 10 ccm Alkohol werden gut ausgebildete, orange gefärbte Prismen erlangt, die bei 195° schmelzen.

0,2702 g Subst.: 8,5 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{16}H_{10}O_3NJ$ Ber. N 3,58 Gef. N 3,48

Die Säure löst sich in heißem Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Benzol, Toluol und Eisessig, schwer in Äther, Petroläther und Wasser.

Li-, Be- und Zn-Salz: leicht löslich. Mg-Salz: feine, lange Nadeln. Ca-Salz: farblose, in der Hitze lösliche Platten. Sr-Salz: rhombische Platten. Ba-Salz: undeutlich krystallisierter Niederschlag. Das Fe-, Co-, Ni- und Cu-Salz werden beim Erwärmen ihrer wäßrigen Lösungen gespalten.

2-Phenyl-3-oxy-6-methyl-chinolin-4-carbonsäure, $C_6H_5.C_9H_3(CH_3)N.OH.COOH$

2 g 5-Methyl-isatin[2]) (Schmp. 183°) und 2,4 g ω-Bromacetophenon in 12 g 33prozent. Kalilauge: 1,8 g Harz und

[1]) W. Borsche, H. Weussenmann u. A. Fritsche, Ber. 57, 1770 (1924).

[2]) P. J. Meyer, Ber. 16, 2261 (1883).

1,9 g Substanz vom Schmp. 185°. Umkrystallisation aus 50 ccm Alkohol liefert gelbe, nadelförmige Krystalle vom Schmp. 193°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 50 ccm Methylalkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1982 g Subst.: 9,3 ccm N (21°, 738 mm).

$C_{17}H_{13}O_3N$ Ber. N 5,02 Gef. N 5,15

Die Säure löst sich in heißem Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, schwer in Benzol, Toluol, Äther, Petroläther und Wasser. In Eisessig und verdünnten Mineralsäuren ist die Verbindung leicht löslich.

Li-, Be-, Mg- und Sn-Salz: sehr leicht löslich. Al-, Ca-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Sr-, Ag-, Cd-, Au- und Bi-Salz: amorph erscheinende Niederschläge. Cu-Salz: würfelförmige Krystalle. Zn-Salz: kurze Nadeln. Pt-Salz: plattenförmige Krystalle. Pb-Salz: rhombische Platten.

2-Phenyl-3-oxy-6,8-dibrom-chinolin-4-carbonsäure,

$C_6H_5.C_9H_2Br_2N.OH.COOH$

3 g 5,7-Dibrom-isatin[1]) (Schmp. 250°) und 1,6 g ω-Brom-acetophenon in 8 g 33prozent. Kalilauge: 0,3 g Harz und 2,1 g Substanz vom Schmp. 186°. Umkrystallisation aus 50 ccm Methylalkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 187°.

0,2298 g Subst.: 7,1 ccm N (21°, 738 mm).

$C_{16}H_9O_3NBr_2$ Ber. N 3,30 Gef. N 3,41

Die Säure löst sich in Alkohol bei Zimmertemperatur, in heißem Methylalkohol, Toluol und Xylol, schwer in Äther, Benzol, Petroläther und Wasser. In Eisessig und verdünnten Mineralsäuren ist die Verbindung leicht löslich.

Li-, Be- und Mg-Salz: sehr leicht löslich. Ca-Salz: feine Nadeln. Zn-Salz: prismatische, Sn-Salz: würfelförmige Krystalle. Al-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Cu-, Ag-, Cd-, Hg-, Pb- und Bi-Salz: undeutlich krystallisiert.

2-Phenyl-3-oxy-6,8-dimethyl-chinolin-4-carbonsäure,

$C_6H_5.C_9H_2(CH_3)_2N.OH.COOH$

1,5 g 5,7-Dimethyl-isatin[2]) (Schmp. 242°) und 1,7 g ω-Brom-acetophenon in 8,5 g 33prozent. Kalilauge: 1,4 g Harz

[1]) D. R. P. 245042.

[2]) D. P. Anm. J. 33975, IVa (12p) [2] (1930).

und 1,2 g Substanz vom Schmp. 153°. Umkrystallisation aus 30 ccm 70prozent. Methylalkohols erhöht den Schmelzpunkt auf 155°.

0,1886 g Subst.: 7,9 ccm N (22°, 746 mm).

$C_{18}H_{15}O_3N$ Ber. N 4,76 Gef. N 4,63

Die Säure löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Toluol und Xylol, in heißem Benzol und Chloroform, schwer in Äther, Petroläther und Wasser. In Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren ist sie leicht löslich.

Li-, Be- und Mg-Salz: leicht löslich. Ca-Salz: monokline Krystalle. Zn-Salz: farblose Prismen. Sr-Salz: rhombische Platten. Ba-Salz: leicht löslicher Niederschlag. Al-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Ag-, Cd-, Pt-, Au-, Hg-, Pb- und Bi-Salz: undeutlich krystallisierte Fällungen.

2-Phenyl-3-oxy-4′-chlor-chinolin-4-carbonsäure,

$C_6H_4Cl.C_9H_4N.OH.COOH$

2,4 g Isatin und 4 g ω-Brom-4-chlor-acetophenon[1]) (Schmp. 96°) in 20 g 33prozent. Kalilauge: 2,1 g Harz und 3 g Substanz vom Schmp. 168°. Umkrystallisation aus 60 ccm 70prozent. Alkohols liefert hellgelbe Prismen, die bei 169° schmelzen.

0,247 g Subst.: 10,2 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{16}H_{10}O_3NCl$ Ber. 4,68 Gef. N 4,55

Die Säure löst sich leicht in den obengenannten Alkoholen, Kohlenwasserstoffen und Äther, schwer in Petroläther und Wasser. Leicht in Eisessig und verdünnten Mineralsäuren.

Li- und Be-Salz: leicht löslich. K-Salz: lange Nadeln. Mg-Salz: undeutlich krystallisiert. Ag-Salz: Nadeln. Ba-Salz: amorph erscheinende Fällung. Hg-Salz: farblose Platten. Die übrigen Metall-Salze sind undeutlich krystallisiert. — Die gelbe Lösung der Verbindung in 70prozent. Alkohol wird auf Zusatz von 1 Tropfen Eisenchlorid rot.

2-Phenyl-3-oxy-4′-brom-chinolin-4-carbonsäure,

$C_6H_4Br.C_9H_4N.OH.COOH$

1,3 g Isatin und 2,5 g ω-4-Dibrom-acetophenon[2])

---

[1]) Bull. Soc. Chim. (3) 21, 69.

[2]) W. Lee Judefind u. E. Emmet Reid, Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 1043; Chem. Zentralbl. 1920, III, S. 310.

(Schmp. 109°) in 12,5 g 33prozent. Kalilauge: 0,8 g Harz und 1,7 g Substanz vom Schmp. 152°. Umkrystallisation aus 200 ccm Äther erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1994 g Subst.: 7,1 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{16}H_{10}O_3NBr$ Ber. N 4,07 Gef. N 3,9

Die Löslichkeit der Säure stimmt mit der eben beschriebenen überein.

Li-, Be- und Mg-Salz: sehr leicht löslich. K-Salz: prismatische Nadeln. Ca-Salz: rhombische Platten. Cu-Salz: plattenförmige Krystalle. Ag- und Cd-Salz: amorph erscheinende Niederschläge. Pb-Salz: große Prismen. Die übrigen Metallsalze sind undeutlich krystallisiert.

2-Phenyl-3-oxy-4'-jod-chinolin-4-carbonsäure, $C_6H_4J.C_9H_4N.OH.COOH$

1,8 g Isatin und 2 g ω-Brom-4-jod-acetophenon[1]) (Schmp. 101°) in 10 g 33prozent. Kalilauge: 1,3 g Harz und 1 g Substanz vom Schmp. 158°. Umkrystallisation aus 200 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 160°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 25 ccm Alkohol liefert orangegefärbte, nadelförmige Krystalle, die bei 161° schmelzen.

0,2094 g Subst.: 6,9 ccm N (21°, 740 mm).

$C_{16}H_{10}O_3NJ$ Ber. N 3,58 Gef. N 3,64

Die Säure löst sich gleich den beiden vorstehend beschriebenen Produkten.

Li-, Be-, Mg-, Cu- und Sn-Salz: sehr leicht löslich. Ca-Salz: prismatische Krystalle. Hg-Salz: große, farblose Prismen. Pb-Salz: Platten. Al-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Zn-, Sr-, Ag-, Cd-, Pt-, Au- und Bi-Salz: undeutlich krystallisierte Niederschläge.

---

[1]) 10 g nach R. Schweitzer [Ber. 24, 551 (1891)] in einer Ausbeute von 70% erlangtes 4-Jod-acetophenon (Schmp. 85°) werden in einem Erlenmeyerkolben in 80 g Eisessig gelöst, 3,3 g Brom zugesetzt und die dunkelrote Lösung mit dem Osram Vitaluxstrahler, Type G 100 (Stromverbrauch 500 W), aus einer Entfernung von 50 cm bis zum Umschlagen der Farbe nach Gelb (etwa 9 Minuten) belichtet. Dann wird in 2 Liter kaltes Wasser gegossen, der Niederschlag nach 48 stündigem Stehen im Eisschrank bromfrei und neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 8,7 g. Schmp. 98°. Umkrystallisation aus 80 ccm 70prozent. Alkohol liefert farblose, nadelförmige Krystalle vom Schmp. 101°. — Das Keton löst sich leicht in Äther und Benzol, in der Hitze in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Chloroform und Petroläther.

2-Phenyl-3-oxy-4′-methyl-chinolin-4-carbonsäure, $C_6H_4(CH_3).C_9H_4N.OH.COOH$

2,8 g Isatin und 4 g ω-Brom-4-methyl-acetophenon[1]) (Schmp. 49°) in 20 g 33prozent. Kalilauge: 3,2 g Harz und 1,6 g Substanz vom Schmp. 175°. Umkrystallisation aus 50 ccm Alkohol ergibt gelbe, prismatische Nadeln, die bei 180° schmelzen.

0,2146 g Subst.: 9,5 ccm N (22°, 746 mm).

$C_{17}H_{13}O_3N$ Ber. N 5,02 Gef. N 4,89

Die Säure löst sich in heißem Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, schwerer in Benzol, Toluol und Äther, sehr schwer in Petroläther und Wasser. In heißer 2n-Salzsäure ist das Produkt löslich. Beim Abkühlen scheiden sich lange, feine Nadeln aus. In verdünnter Schwefelsäure, verdünnter Salpetersäure und Eisessig löst sich die Verbindung leicht.

Li- und Be-Salz: leicht löslich. K-Salz: seidenglänzende Nadeln. Die übrigen Metallsalze werden beim Erhitzen ihrer wäßrigen Lösungen gespalten.

2-Diphenyl-3-oxy-chinolin-4-carbonsäure, $C_6H_5.C_6H_4.C_9H_4N.OH.COOH$

1,4 g Isatin und 2 g ω-Brom-4-phenyl-acetophenon[2]) (Schmp. 95°) in 10 g 33prozent. Kalilauge: 2,2 g Harz und 0,6 g Substanz vom Schmp. 161°. Aus 20 ccm Alkohol Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1186 g Subst.: 4,6 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{22}H_{15}O_3N$ Ber. N 4,11 Gef. N 4,29

Die Säure löst sich in heißem Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und Amylalkohol, Benzol, Toluol, schwer in Äther und Wasser.

Li-, Na- und K-Salz: leicht löslich. Die übrigen Metallsalze werden beim Erwärmen ihrer wäßrigen Lösungen gespalten.

---

[1]) Fr. Kunkel, Ber. 30, 577 (1897).

[2]) Lösen von 1 Teil des nach R. Adam [Ann. Chem. (6) 15, 255] dargestellten 4-Phenyl-acetophenons in 12 Teilen Eisessig, Zugabe der berechneten Menge Brom, Belichtung und Aufarbeitung des Versuches wie beim ω-Brom-4-jod-acetophenon beschrieben, liefert in einer Ausbeute von 70% die angestrebte — nach Umkrystallisation aus Äther und Alkohol bei 95° schmelzende — Verbindung.

2-Phenyl-3-oxy-2′,4′,6′-trimethyl-chinolin-4-carbonsäure,

$C_6H_2(CH_3)_3.C_9H_4N.OH.COOH$

1,5 g Isatin und 2,5 g ω-Brom-aceto-mesitylen[1] (Schmp. 48°) in 12,5 g 33prozent. Kalilauge: 2,7 g Harz und 0,5 g Substanz vom Schmp. 174°. Umkrystallisation aus 20 ccm 75prozent. Alkohols liefert gelbbraune, nadelförmige Krystalle vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1842 g Subst.: 7,7 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{19}H_{17}O_3N$ Ber. N 4,78 Gef. N 4,65

Die Säure löst sich leicht in den oben genannten Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, schwer in Äther, Petroläther und Wasser. In 2n-Salzsäure ist die Verbindung schwer, in 2n-Schwefelsäure und 2n-Salpetersäure leicht löslich.

Li-, Mg-, Ca- und Sr-Salz: leicht löslich. Al-, Co-, Ni- und Cd-Salz: Nadeln. Cu-Salz: unregelmäßige Platten. Die übrigen Metallsalze sind undeutlich krystallisiert.

2-Phenyl-3-oxy-4′,6-dichlor-chinolin-4-carbonsäure,

$C_6H_4Cl.C_9H_3ClN.OH.COOH$

3 g 5-Chlor-isatin und 3,4 g ω-Brom-4-chlor-acetophenon in 17 g 33prozent. Kalilauge: 3,9 g Harz und 1,8 g Substanz vom Schmp. 190°. Nach Umkrystallisation aus 50 ccm 75proz. Alkohol gelbe, nadelförmige Krystalle, die bei 191° schmelzen.

0,1978 g Subst.: 7,1 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{16}H_9O_3NCl_2$ Ber. N 4,19 Gef. N 4,02

Die Säure löst sich leicht in den bereits genannten Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, schwerer in Äther, sehr schwer in Wasser. Leicht in verdünnten Mineralsäuren.

Li-, Mg-, Ca- und Zn-Salz: sehr leicht löslich. Be-Salz: nadelförmige Krystalle. Al-Salz: unregelmäßige Platten. Pt-Salz: prismatische Nadeln. Die übrigen Metallsalze sind undeutlich krystallisiert.

---

[1]) Darstellung aus dem nach Dittrich u. V. Meyer [Ann. Chem. 264, 138 (1891)] und W. Molz [Ber. 30, 1271 (1897)] erlangten 2,4,6-Trimethyl-acetophenon wie beim ω-Brom-4-jod-acetophenon beschrieben. Reinigung durch Umkrystallisation aus Äther und Alkohol. Ausbeute 75%.

2-Phenyl-3-oxy-4′, 6-dibrom-chinolin-4-carbonsäure, $C_6H_4Br.C_9H_3BrN.OH.COOH$

2 g 5-Brom-isatin und 2 g ω, 4-Dibrom-acetophenon in 10 g 33prozent. Kalilauge: 2,3 g Harz und 0,9 g Substanz vom Schmp. 219°. Umkrystallisation aus 30 ccm Alkohol liefert Nadeln, die bei 220° schmelzen.

0,2528 g Subst.: 7,2 ccm N (18°, 736 mm).

$C_{16}H_9O_2NBr_2$ Ber. N 3,30 Gef. N 3,16

Die Säure löst sich in der Hitze in den erwähnten Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, schwerer in Äther und Chloroform, schwer in Wasser. Leicht in verdünnten Mineralsäuren.

Li-Salz: leicht löslich. Be-Salz: lange Nadeln. Mg-Salz: rhombische Platten. Ca-Salz: Nadeln. Sr-Salz: würfelförmige Krystalle. Die übrigen Metallsalze sind undeutlich krystallisiert.

2-Phenyl-3-oxy-4′, 6-dijod-chinolin-4-carbonsäure, $C_6H_4J.C_9H_3JN.OH.COOH$

2 g 5-Jod-isatin und 2,5 g ω-Brom-4-jod-acetophenon in 12,5 g 33prozent. Kalilauge: 3,1 g Harz und 0,9 g unter Zersetzung bei 180° schmelzende Substanz. Umkrystallisation aus 50 ccm Alkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 182°.

0,2738 g Subst.: 6,4 ccm N (22°, 746 mm).

$C_{16}H_9O_2NJ_2$ Ber. N 2,70 Gef. N 2,56

Die Säure verhält sich in bezug auf die Löslichkeit der vorstehend beschriebenen gleich.

Li- und Be-Salz: leicht löslich. K-, Mg- und Ca-Salz: prismatische Nadeln. Cu-Salz: rhombische Platten. Hg-Salz: lanzettförmige Nadeln. Pb-Salz: große, würfelförmige Krystalle. Die übrigen Metallsalze sind undeutlich krystallisiert.

2-Phenyl-3-oxy-4′-chlor-6-jod-chinolin-4-carbonsäure, $C_6H_4Cl.C_9H_3JN.OH.COOH$

2 g 5-Jod-isatin und 2,2 g ω-Brom-4-chlor-acetophenon in 11 g 33prozent. Kalilauge: 2,1 g Harz und 1,3 g Substanz vom Schmp. 228°. Umkrystallisation aus 50 ccm 75prozent. Alkohol ergibt gelbe, prismatische Nadeln, die gleichfalls bei 228° schmelzen.

0,1984 g Subst.: 5,6 ccm N (21°, 738 mm).

$C_{16}H_9O_3NClJ$ Ber. N 3,28 Gef. N 3,10

Die Säure löst sich leicht in den Alkoholen, Benzol, Toluol, schwerer in Äther, leicht in verdünnten Mineralsäuren.

Li-, Mg-, Ca-, Zn-, Sr- und Pb-Salz: leicht löslich. Cu-Salz: unregelmäßig ausgebildete Platten. Ag- und Cd-Salz: nadelförmige Krystalle. Pt- und Hg-Salz: große Prismen. Die übrigen Metallsalze sind undeutlich krystallisiert.

2-Phenyl-3-oxy-4′-brom-6-jod-chinolin-4-carbonsäure, $C_6H_4Br.C_9H_3JN.OH.COOH$

2 g 5-Jod-isatin und 2 g ω,4-Dibrom-acetophenon in 10 g 33prozent. Kalilauge: 2,5 g Harz und 1 g unter Zersetzung bei 239° schmelzende Substanz. Umkrystallisation aus 30 ccm 75prozent. Alkohol liefert breite, prismatische Krystalle vom Schmp. 240°.

0,2888 g Subst.: 7,4 ccm N (18°, 736 mm).

$C_{16}H_9O_3NBrJ$ Ber. N 2,97 Gef. N 2,80

Die Säure löst sich in den oben erwähnten Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, schwer in Äther, sehr schwer in Wasser, leicht in verdünnten Mineralsäuren.

Li- und Be-Salz: leicht löslich. Na-Salz: seidenglänzende Nadeln. Mg-Salz: prismatische Krystalle. Ca-Salz: würfelförmige Krystalle. Cu-Salz: unregelmäßige Platten. Sr-Salz: lange Nadeln. Ba-Salz: oktaedrische Krystalle. Pt-Salz: große Prismen. Die übrigen Metallsalze sind undeutlich krystallisiert.

2-Phenyl-3-oxy-4′,6-dimethyl-chinolin-4-carbonsäure, $C_6H_4(CH_3).C_9H_2(CH_3)N.OH.COOH$

2 g 5-Methyl-isatin und 1,4 g ω-Brom-4-methyl-acetophenon in 7 g 33prozent. Kalilauge: 1,8 g Harz und 1,1 g Substanz vom Schmp. 212°. Umkrystallisation aus 30 ccm Alkohol ergibt große Prismen vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2114 g Subst.: 9,3 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{18}H_{15}O_3N$ Ber. N 4,76 Gef. N 4,57

Die Säure löst sich in heißem Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, schwerer in Benzol, Toluol und Äther, schwer in Wasser und in verdünnten Mineralsäuren.

Li-, Na- und K-Salz: sehr leicht löslich. Mg-Salz: große Prismen. Die übrigen Metallsalze werden beim Erhitzen ihrer wäßrigen Lösungen gespalten.

2-Diphenyl-3-oxy-6-brom-chinolin-4-carbonsäure,

$C_6H_5.C_6H_4.C_9H_3BrN.OH.COOH$

1,6 g 5-Brom-isatin und 2 g ω-Brom-4-phenyl-acetophenon in 10 ccm 33 prozent. Kalilauge: 1,9 g Harz und 1,1 g bei 274° schmelzende Substanz. Umkrystallisation aus 80 ccm Alkohol liefert nadelförmige, meist zu kugeligen Drusen angeordnete, Krystalle vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2126 g Subst.: 6,0 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{22}H_{14}O_3NBr$ Ber. N 3,32 Gef. N 3,14

Die Säure löst sich in heißem Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Toluol und Xylol, schwer in Methylalkohol, Benzol, sehr schwer in Äther, schwer in verdünnten Mineralsäuren, leicht in Eisessig.

Li-Salz: sehr leicht löslich. Na-Salz: kleine, nadelförmige Krystalle. K-Salz: breite, prismatische Nadeln. Die übrigen Metallsalze werden beim Erhitzen ihrer wäßrigen Lösungen gespalten.

2-Phenyl-3-oxy-4′,6,8-tribrom-chinolin-4-carbonsäure,

$C_6H_4Br.C_9H_2Br_2N.OH.COOH$

3,8 g 5,7-Dibrom-isatin und 3 g ω, 4-Dibrom-acetophenon in 15 g 33 prozent. Kalilauge: 3,2 g Harz und 2,9 g Substanz vom Schmp. 205°. Umkrystallisation aus 60 ccm Alkohol ergibt große prismatische, bei 208° schmelzende Krystalle.

0,2482 g Subst.: 5,9 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{16}H_8O_3NBr_3$ Ber. N 2,78 Gef. N 2,64

Die Säure löst sich leicht in heißem Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- und Amylalkohol, Benzol, Toluol, schwerer in Äther, sehr schwer in Petroläther und Wasser, leicht in verdünnten Mineralsäuren.

Li-, Be-, Co- und Zn-Salz: leicht löslich. Mg-Salz: Prismen. Ca-Salz: würfelförmige Krystalle. Cu-Salz: unregelmäßige Platten. Sr-Salz: feine Nadeln. Ba-Salz: rhombische Krystalle. Die übrigen Metallsalze stellen undeutlich krystallisierte, schwer lösliche Niederschläge dar.

2-Phenyl-3-oxy-2′,4′,6′,6,8-pentamethyl-chinolin-4-carbonsäure,

$C_6H_2(CH_3)_3.C_9H_2(CH_3)_2N.OH.COOH$

1,5 g 5,7-Dimethyl-isatin, in 10 g 33 prozent. Kalilauge, und 2 g ω-Brom-aceto-mesitylen: 2 g Harz und 0,7 g Säure vom Schmp. 202°. Umkrystallisation aus 50 ccm 75prozent. Alkohol liefert dunkelgelbe, nadelförmige Krystalle vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1892 g Subst.: 6,6 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{21}H_{21}O_3N$ Ber. N 4,13 Gef. N 3,97

Die Säure löst sich leicht in heißem Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Amylalkohol, Benzol, Toluol und Xylol, schwer in Äther, Petroläther und Wasser. In 2 n-Salzsäure ist die Verbindung in der Hitze löslich. Beim Erkalten scheiden sich große, farblose, plattenförmige Krystalle aus. In 2n-Salpetersäure, Schwefelsäure und Eisessig ist das Produkt leicht löslich.

Li-, Be- und Mg-Salz: leicht löslich. Ca-Salz: prismatische Nadeln. Cu-Salz: große Platten. Zn-Salz: Prismen. Sr-Salz: würfelförmige Krystalle. Cd-Salz: kurze Nadeln. Ba-Salz: unregelmäßig ausgebildete, würfelförmige Krystalle. Hg- und Pb-Salz: lange meist an den Enden zugespitzte Prismen. Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Ag- und Bi-Salz: undeutlich krystallisierte Niederschläge.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie der Technischen Hochschule zu Dresden

Beiträge zur Kenntnis der Reduktionsverhältnisse von Fehlingscher Lösung

Von **A. Heiduschka** und **W. Biethan**

(Eingegangen am 7. Februar 1932)

Als beherrschende Methode zur quantitativen Zuckerbestimmung dient seit langer Zeit die Reduktion alkalischer Kupfersalzlösungen. Die Menge des entstehenden Cuprooxyds wird gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmt, woraus sich Rückschlüsse auf die Menge des reduzierenden Zuckers ergeben. Die Menge des vorhandenen Zuckers steht zur Menge des gebildeten Cuprooxyds in einem bestimmten Verhältnis, aber nur dann, wenn die gleichen Versuchsbedingungen eingehalten werden.

Die Methoden für die quantitative Zuckerbestimmung mit alkalischen Metallsalzlösungen sind somit im wesentlichen empirisch, da nur ganz bestimmte und für jeden Einzelfall wechselnde Versuchsbedingungen genaue Werte für die Reduktionskraft und somit für die Menge des vorhandenen Zuckers ergeben. So ergibt sich die Tatsache, daß der Zuwachs von Cuprooxyd und die Menge des angewendeten Zuckers nicht proportional ist. Nur durch vorhergehende Bestimmungen mit reinen Zuckerlösungen konnten brauchbare Zuckerreduktionstabellen erhalten werden. Die hier benutzte Reaktion verläuft also nicht stöchiometrisch, eine Tatsache, die allgemein bekannt ist und auf der leichten Veränderlichkeit des Reaktionsproduktes in der Fehlingschen Lösung (Cuprooxyd) beruht.

Die Ursachen der Beeinflussung dieser Reaktionen können, wie von verschiedenen Autoren gezeigt wird, sehr mannigfaltiger Art sein. Es kommen hauptsächlich folgende in Betracht:

1. Die Wahl der das CuO in Lösung haltenden Zusätze und die in einer solchen Lösung eintretende Reduktion (Selbstreduktion).
2. Die Konzentration des Alkalis der Lösung.
3. Die Kupferkonzentration der Lösung.
4. Die Zuckermenge.
5. Einfluß des Luftsauerstoffs auf die Lösung.
6. Temperatur während der Zuckerreduktion.

Hiervon sind die Punkte 2—6[1]) näher untersucht worden, während Punkt 1 noch nicht in dem gleichen Maße bearbeitet wurde.

Die Aufgabe bestand nun darin, die Wirkung der für die Reduktion wichtigen Faktoren auf die Selbstreduktion der Fehlingschen Lösung zu prüfen, und zu versuchen einen Weg zu finden, die Reaktion stöchiometrisch zu leiten.

Die Untersuchungen, die in diesen Richtungen angestellt wurden, ergaben folgendes: die chemischen Vorgänge bei der Selbstreduktion sind die gleichen, wie sie in erhöhtem Maße bei Gegenwart von Zucker, also bei der Zuckerbestimmung auftreten. Verlängerung der Kochzeit, Steigerung der Kupferkonzentration und der Alkalität erhöhen die Reduktion, während der Gehalt an Seignettesalz ohne wesentlichen Einfluß auf die Reduktion ist.

Zur Bestimmung des Traubenzuckers sind in der Literatur verschiedene Methoden angegeben, die nach stöchiometrischen Gesetzen verlaufen. Erwähnt seien neben der bekannten Aldosentitration nach Willstätter und Schudel[2]) die Arbeiten von Knecht und Hibbert[3]), die die Reduktionswirkungen der Glucose auf verschiedene Farbstoffe sowie auf Ferricyan-

---

[1]) Biochem. Zs. **180**, 83—94 (1927); Nef, Ann. Chem. **357**, 214 (1907); **367**, 1 (1909); **403**, 204 (1914); Biochem. Zs. **190**, 433—443 (1927); Zs. f. analyt. Chem. **35**, 344 (1896); Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, II, 1503—1526 (1910); Ann. Chem. **403**, 204 (1914); **335**, 323 (1904); **357**, 214 (1907); Bull. Soc. Chim. Biol. **7**, 331—335 (1910); Fischler, Täufel u. Souci, Zs. f. angew. Chem. **41**, 950 (1928); Fischler, Zs. f. angew. Chem. **42**, 628 (1929).

[2]) Zs. f. angew. Chem. **36**, 502 (1923).

[3]) Journ. Chem. Soc. **127**, 2854—2860 (1925).

kali feststellten und die Oxydation der Glucose mit Chloramin nach Bleyer und Braun.[1])

Bei unserer Untersuchung über die Selbstreduktion der Fehlingschen Lösung zeigte sich, daß eine stöchiometrische Reduktion der Fehlingschen Lösung nicht möglich ist, ohne den Reaktionsverlauf durch Zusätze zu ändern, wobei besonders darauf zu achten ist, daß die Reduktionswirkung (d. h. die Oxydation des Zuckers) gesteigert, und das Reduktionsprodukt Cu_2O vermieden wird.

Unsere Untersuchungen führten zu folgendem Resultat: Eine mit Kaliumferrocyanid versetzte Fehlingsche Lösung übt eine gesteigerte Oxydationswirkung auf Zuckerlösungen aus und zwar verläuft die Reaktion stöchiometrisch, unabhängig sowohl von der Kochzeit als auch von der Konzentration an Kupfersulfat, Alkali und Kaliumferrocyanid in der Lösung, wenn man durch Einleiten eines indifferenten Gasstromes für absolute Fernhaltung des Sauerstoffs sorgt. Die Änderungen der Gesamtreduktion, die sich bei Variation der Versuchsbedingungen ergeben, gehen lediglich auf Kosten der Selbstreduktion.

Auf Grund dieser Feststellung wurde eine brauchbare stöchiometrische Arbeitsmethode ausgearbeitet, die im praktischen Teil angegeben ist.

Praktischer Teil

Die Bestimmung der Selbstreduktion der Fehlingschen Lösung wird in der Weise vorgenommen, daß man die Lösungen wie bei der Zuckerbestimmung mischt, nur anstatt der Zuckerlösung eine gleich große Menge destillierten Wassers der kochenden Lösung zufügt. Da die Cuprooxydmengen gering sind und sich schlecht filtrieren lassen, wurden alle Bestimmungen dieses Stoffes jodometrisch ausgeführt, und zwar benutzten wir das Prinzip der direkten jodometrischen Kupferoxydulbestimmung nach von Fellenberg mit der Abänderung, daß die Ausführung mit den Lösungen und nach Vorschrift Allihns geschah.

[1]) Biochem. Zs. 180, 109 (1927).

Die Titration des Kupferchlorürs hat dabei sofort zu geschehen, da es sich an der Luft sehr rasch oxydiert und somit unbrauchbare Werte ergeben würde.

Im folgenden wurde die Abhängigkeit der Selbstreduktion von nachstehenden Faktoren erkannt:

1. Kochzeit,
2. Sauerstoff der Luft,
3. Konzentration der Lösungen.

Kochzeit: Den Einfluß, den die Zeit des Erhitzens der Lösung bis zum Sieden ausübt, zeigt nachfolgende Tabelle 1. Die Fehlingsche Lösung wurde im gleichen Gefäß bei verschiedener Flammenhöhe angeheizt, bis ein in die Lösung tauchendes Thermometer genau 100° zeigte, die gebrauchte Zeit gestoppt und die Flamme entfernt, so daß ein Sieden der Flüssigkeit vermieden wurde.

Tabelle 1

Nr.	Erhitzungszeit Minuten	Verbrauch ccm n/20-Jodlösung	Entspricht Glucose mg
1	0	0	0
2	5	1,3	2,3
3	10′ 20″	1,8	3,2
4	19′ 2 ″	2,7	4,9
5	31′ 30″	3,9	7,0

Den Einfluß der Kochzeit zeigt Tabelle 2. Die Lösung wurde stets in 2 Minuten zum Sieden gebracht.

Tabelle 2

Nr.	Kochzeit Minuten	Verbrauch ccm n/20-Jodlösung	Entspricht Zucker mg
1	1	1,3	2,3
2	2	1,3	2,3
3	3	1,35	2,4
4	4	1,4	2,5
5	5	1,5	2,7
6	6	1,6	2,9
7	8	1,75	3,1
8	10	1,9	3,4

Mit längerer Kochzeit nimmt die Selbstreduktion zu.

Einfluß des Luftsauerstoffes

Stehenlassen ohne Erhitzen

a) Im Erlenmeyerkolben

Tabelle 3

Nr.	Zeit Stunden	Verbrauch ccm n/20-Jodlösung	Entspricht Glucose mg
1	5	0,5	0,9
2	17½	1,4	2,5
3	20	1,6	2,9
4	25	1,75	3,6

b) Im Tiegel

Tabelle 4

Nr.	Zeit Stunden	Verbrauch ccm n/20 Jodlösung	Entspricht Glucose mg
1	0	0	0
2	2½	0,2	0,4
3	5	0,7	1,3
4	17½	2,8	5,0
5	20	3,0	5,4
6	66	6,9	12,4

Bei größerem Luftzutritt ist die Oxydation wesentlich stärker. Man sollte erwarten, daß der Luftzutritt eine Rückoxydation und damit Verminderung des Reduktionsproduktes herbeiführen würde. Verständlich wird aber dieses Verhalten, wenn man die Ansicht Schaers[1]) zu Recht annimmt, daß die Selbstreduktion auf der Oxydation der Weinsäure durch absorbierten Sauerstoff beruht und daß erst die Oxydationsprodukte reduzierend wirken. Den Einfluß des Sauerstoffes zeigt nachfolgende Gegenüberstellung der Reduktion im Luftstrom und im Wasserstoffstrom (Tabellen 5 und 6).

Die Selbstreduktion im Wasserstoffstrom ist wesentlich geringer, als die im Luftstrom, sie ist aber ebenso abhängig von der Zeit der Einwirkung. Beim Kochen der Fehlingschen Lösung unter Durchleiten von Wasserstoff im Erlenmeyerkolben bleibt die Selbstreduktion ebenso groß wie diejenige, die beim Kochen im Erlenmeyerkolben erhalten wurde, dagegen wird sie wesentlich geringer beim Kochen unter Durchleiten von Luft,

[1]) Chem. Ztg. 27, 912 (1904).

da der Sauerstoff in der Hitze das entstehende Cuprooxyd leicht wieder oxydiert, während der Luftzutritt im Erlenmeyerkolben mit engem Hals durch den Dampf der siedenden Lösung gehindert wird.

Tabelle 5. Selbstredukton im Luftstrom

Nr.	Zeit Stunden	Verbrauch ccm n/20-Jodlösung	Entspricht Zucker mg
1	1	2,1	3,8
2	2	4,5	8,3
3	2½	5,7	10,3
4	3	7,0	12,6
5	4	9,35	16,8
6	5	11,5	21,7

Tabelle 6. Im Wasserstoffstrom

Nr.	Zeit Stunden	Verbrauch ccm n/20-Jodlösung	Entspricht Zucker mg
7	1	0,3	0,54
8	2½	0,7	1,26
9	5	1,4	2,5
10	17½	1,7	3,0
11	20	1,8	3,2
12	67	2,7	4,8

Einfluß der Konzentration

Bei gleichbleibender Konzentration der Lösung (Kochen am Rückflußkühler) steigt die Menge des Cuprooxyds mit der Kochzeit. Mit steigender Konzentration der Lösung nimmt, bei gleicher Kochzeit, die Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls ab. Die Konzentrationserhöhung wurde durch Fortlassen des Wassers zur Fehlingschen Lösung erreicht.

Tabelle 7. Kochzeit: 2 Minuten

Nr.	Verminderung an H_2O ccm	Verbrauch ccm n/20-Jodlösung	Entspricht Zucker mg
1	10	1,3	2,3
2	20	1,2	2,2
3	30	1,1	2,0
4	40	1,0	1,8
5	50	0,9	1,6
6	60	0,8	1,4

Um den Einfluß der einzelnen Komponenten festzustellen, wurden nacheinander die Konzentration an Kupfersulfat, an Alkali sowie an Seignettesalz erhöht und zwar dadurch, daß das Wasser durch die betreffende Lösung ersetzt wurde. Die Kochzeit war konstant 2 Minuten.

Tabelle 8. Erhöhung der Kupfersulfatkonzentration

Nr.	Mehr an $CuSO_4$ ccm	Verbrauch ccm n/20-Jodlösung	Entspricht Zucker mg
1	10	1,2	2,2
2	20	1,6	2,9
3	30	1,9	3,4
4	40	2,2	4,0
5	50	2,4	4,3
6	60	2,6	4,4

Tabelle 9. Erhöhung der Alkalikonzentration

Nr.	Mehr an Alkali ccm	Verbrauch ccm n/20-Jodlösung	Entspricht Zucker mg
1	10	1,1	2,0
2	20	1,5	2,7
3	30	1,75	3,1
4	40	1,9	3,4
5	50	2,0	3,6
6	60	2,1	3,8

Die Bestimmung der Glucose nach stöchiometrischen Gesetzen mit Hilfe einer modifizierten Kupferreduktionsmethode

Man erhitzt in einem Erlenmeyerkolben von etwa 300 ccm im sauerstofffreien Stickstoffstrom ein Gemisch aus je 30 ccm Fehlingscher Lösung I und II, Wasser und $^1/_4$ molarer Kaliumferrocyanidlösung zum Sieden, fügt zu der kochenden Flüssigkeit 25 ccm Zuckerlösung hinzu, die nicht mehr als 0,5% Glucose enthalten soll, läßt wieder aufkochen, hält 2 Minuten im Sieden und titriert die blaue Lösung auf farblos mit eingestellter n/10-Hydroxylaminsulfatlösung, ohne den Stickstoffstrom zu unterbrechen. Der Verbrauch an Hydroxylamin ist von dem Verbrauch eines unter den gleichen Bedingungen vorgenommenen Blindversuchs abzuziehen. Man erhält so die

Anzahl Kubikzentimeter n/10-Hydroxylaminsulfat, die der Reduktionswirkung der Glucose entsprechen.

Da der Übergang von blau in farblos sehr allmählich vor sich geht, haben wir versucht, den Umschlag durch einen Indikator deutlicher zu gestalten. Es bewährte sich nach vielen Versuchen das Tüpfeln gegen eine stark alkalische Lösung von Nesslers Reagens. Man betupft mit einem Glasstab eine weiße Porzellanplatte mit dem Reagens und tüpfelt von dem Augenblick an, da die blaue Farbe zu verschwinden droht, gegen die Tropfen auf der Platte. Eine Schwarzfärbung, die auf einen Überschuß an Hydroxylamin hindeutet, zeigt das Ende der Titration an. Die Trübung hat sofort zu erfolgen, Nachdunkelungen der Tüpfel sind nicht zu beachten.

Tabelle 10

Nr.	Zuckermenge mg	ccm $^1/_{40}$-molare Lösung	Verbrauch n/10-Hydroxylaminlösung ccm	Nullversuch	Der Zuckerredukt. entspr. ccm n/10-Hydroxylamin
1	4,5	1	42,9	44,1	1,2
2	9	2	42,1	44,15	2,05
3	18	4	40,1	44,1	4,0
4	30	6,67	37,4	44,05	6,65
5	36	8	36,0	44,05	8,05
6	50	11,11	33,1	44,1	11,1
7	72	16	28,1	44,1	16,0
8	80	17,78	26,3	44,1	17,8
9	108	24	20,15	44,1	23,95
10	126	28	16,25	44,15	27,9
11	150	33,33	11,2	44,1	32,9
12	200	44,44	1,3	44,1	41,7

In vorstehender Tabelle 10 wurden die Zuckerzusätze so gewählt, daß sie einer bestimmten Molarität entsprechen. Es zeigt sich, daß die Reduktion des Kupfersalzes weit stärker erfolgt, als es sich aus den Tabellen Allihns ergibt, und zwar reduzieren 25 ccm $^1/_{40}$-molarer Zuckerlösung soviel Kupferoxyd wie 25 ccm $^1/_{10}$-molarer Hydroxylaminlösung entsprechen. 1 Mol. Glucose nimmt also bei der Oxydation 4 Atome Sauerstoff auf gegenüber $2-2^1/_4$ Atomen in der ursprünglichen Fehlingschen Lösung. Dieses Verhältnis ist konstant bei Zuckermengen von 18 mg bis 108 g; d. h. die Reaktion verläuft stöchiometrisch, sofern die zur Bestimmung verwendeten

25 ccm Lösung nicht mehr als 0,5 % und nicht weniger als 0,1 % Zucker enthalten. Die Abweichungen der übrigen Werte sind vielleicht auf Änderungen der Autoreduktion zurückzuführen, die sich der Beobachtung entziehen.

Einfluß der Kochdauer auf den Verlauf der Reduktion

Um den Verlauf der Reaktion bei verschiedenen Kochzeiten festzustellen, wurde die gleiche Zuckermenge (25 ccm Mol/40) zur Bestimmung verwendet und einmal sofort nach Zugabe zum kochenden Reagenz, dann aber nach verschieden langer Kochzeit titriert. Die in Tabelle 11 angegebenen Zeiten beziehen sich auf den Zeitraum vom Augenblick der Zuckerzugabe bis zum Unterbrechen des Siedens. Ebenso wurden auch die entsprechenden Werte für die Selbstreduktion (Nullwerte) festgestellt, wobei anstatt der Zuckerlösung das gleiche Volumen destilliertes Wasser verwendet, sonst aber die gleichen Bedingungen eingehalten wurden.

Tabelle 11. Änderung der Kochzeit

Nr.	Kochzeit Minuten	Verbrauch ccm n/10-Hydroxylamin	Gesamtreduktion	Nullwert	Der Zuckerreduktion entsprechen ccm
1	0	24,2	20,1	44,3	20,1
2	1/2	21,9	22,4	44,2	22,3
3	1	19,3	25,0	44,2	24,9
4	1 1/2	19,15	25,15	44,15	25,0
5	2	19,1	25,2	44,1	25,0
6	4	17,5	26,8	42,5	25,0
7	6	14,05	30,25	39,1	25,05
8	8	11,7	32,6	36,7	25,0
9	10	9,5	34,8	34,6	25,1

Spalte 4 zeigt den Gesamtreduktionswert, d. h. die Anzahl Kubikzentimeter, die erhalten werden, wenn man die zur Rücktitration des unverbrauchten Kupferoxyds verbrauchten Kubikzentimeter Hydroxylaminsulfatlösung von dem Wert subtrahiert, den die Titration einer Lösung ergibt, die bis zum Siedepunkt erhitzt und mit 25 ccm destilliertem Wasser versetzt wurde. Die Tabelle zeigt, daß die Reduktion bei längerem Erhitzen ständig zunimmt, steigend bis zu 173 % des ursprüng-

lichen Wertes. Bestimmt man aber die Autoreduktion bei verschieden langer Kochzeit, so zeigt sich, daß diese ebenfalls zunimmt. Spalte 2 zeigt den Restkupfergehalt, während Spalte 5 die wahre Zuckerreduktion angibt, die sich aus der Differenz zwischen Nullwert und Restkupfergehalt ergibt. Es zeigt sich, daß die Reduktion bei einer Kochzeit von 0—1 Minute noch nicht vollständig ist. Sie nimmt von 2 Minuten ab einen konstanten Wert an, dem Reduktionsverhältnis Glucose : Kupfer = 1 : 8 entsprechend.

Die Vermehrung des Reduktionsproduktes bei längerer Kochzeit wird nur durch die Autoreduktion dieser Lösung hervorgerufen.

Änderung der Alkalikonzentration. Die Zuckerbestimmung wurde so geleitet, daß verschiedene Mengen der alkalischen Seignettesalzlösungen genommen wurden, ohne jedoch die Flüssigkeitsmenge von 120 ccm zu verändern, was durch entsprechend hinzugefügte Wassermengen geschah. Die Kochzeit wurde in den folgenden Versuchen stets zu 2 Minuten gewählt. Zu jedem Versuch wurde ein Nullwert bestimmt.

Die Reduktion nimmt mit steigender Alkalikonzentration um ein Geringes zu, und zwar ausschließlich bedingt durch die Autoreduktion.

Änderung der Konzentration an Ferrocyankali und Kupfersalz in der Lösung. Wie Versuche zeigten, änderte sich bei verschiedener Konzentration an Ferrocyankali weder Gesamtreduktion noch Selbstreduktion, vorausgesetzt, daß die vorhandene Menge zur Niederschlagsbildung bei der Titration ausreicht. Steigender Kupfergehalt der Lösung bewirkt eine Erhöhung der Selbstreduktion, während die Reduktionskraft des Zuckers unabhängig vom Kupfergehalt der Lösung ist.

Da die Untersuchungen den großen Einfluß der Selbstreduktion aufdeckten, bestimmten wir die Reduktion einer Lösung, die anstatt des Kupferhydroxyd in Lösung haltenden Seignettesalzes eine andere Substanz in äquimolekularem Verhältnis enthielt. Zu diesem Zwecke verwandten wir Glycerin und stellten das Reagens wie folgt dar: 30 ccm Fehlingscher Kupferlösung werden mit einer alkalischen Glycerinlösnng, die

im Liter 112,9 g Glycerin und 125 g KOH enthält, versetzt. Darauf fügt man 30 ccm einer viertelmolaren Kaliumferrocyanidlösung hinzu und ergänzt mit ausgekochtem Wasser auf 120 ccm. Die Zuckerbestimmung erfolgt in vorstehend beschriebener Weise im Stickstoffstrom.

Tabelle 12

Nr.	Zucker angewandt mg	Entspricht ccm Mol/40 Glucose	Nullwert	Zuckerreduktion entsprechen ccm n/10-Hydroxylaminlösung
1	18	4	35	4,0
2	36	8	36,5	8,0
3	72	16	36,0	16,05
4	81	18	36,0	18,0
5	90	20	36,0	20,0
6	108	24	36,0	23,95
7	147,5	35	36,0	Titration liefert keine einheitlichen Werte

Tabelle 12 zeigt, daß der Wert für die Selbstreduktion sehr gestiegen ist, dagegen entspricht der Reduktionswert der Glucose auch in dieser Lösung 4 Atomen Sauerstoff, sofern der Zuckergehalt der zugesetzten 25 ccm Lösung nicht über 0,5% beträgt.

Zuckerbestimmung ohne Anwendung von Stickstoff. Versuche, die Bestimmungen bei Luftzutritt auszuführen, zeigten große Unterschiede in den Selbstreduktionen und es gelang nicht, übereinstimmende Werte zu bekommen. Da sich aber andererseits die Menge des durch den Traubenzucker reduzierten Kupferoxyds und damit die der Reduktion entsprechende Anzahl Kubikzentimeter n/10-Hydroxylaminlösung nur aus der Differenz Gesamtreduktion minus Autoreduktion ergibt, läßt sich auf diese Weise keine Zuckerbestimmung ausführen.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn, anorgan. Abteilung

Dioxan und organische Jodide

III. Mitteilung über Molekülverbindungen des Dioxans[1])

Von **Heinrich Rheinboldt** und **Alfred Luyken**

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 5. März 1932)

In der letzten Mitteilung aus dieser Versuchsreihe wurde über eine Additionsverbindung von Jod an Dioxan berichtet. Es interessierte uns daher das Verhalten von organischen Jodiden gegenüber Dioxan, um so mehr als krystallisierte Molekülverbindungen organischer Jodverbindungen mit Äthern kaum bekannt sind.

Es konnten folgende Molekülverbindungen in wohlkrystallisierter Form erhalten werden: 1-Trijodmethan-1-Dioxan, 1-Tetrajodäthylen-1-Dioxan, 1-Dijodacetylen-1-Dioxan, 1-Tetrajodpyrrol-1-Dioxan. Von diesen Verbindungen spalten die des Jodoforms und Dijodoforms leicht Dioxan ab, am leichtesten die Jodoformverbindung, die unter vergleichbaren Bedingungen in etwa $^1/_6$ der Zerfallsdauer der Dijodoformverbindung das addierte Dioxan verliert (vgl. die Figg. 1 und 2). Die beiden anderen Molekülverbindungen sind beständig.

Mit 1,2-Dijodäthylen und 1,2-Dijodäthan (Äthylenjodid) konnten dagegen keine krystallisierten Additionsverbindungen erhalten werden; auch die Auftau-Schmelzdiagramme der beiden Stoffe mit Dioxan zeigen keine Verbindungsbildung an (vgl. Figg. 3 und 4).

---

[1]) I. Mitteilung: Dies. Journ. [2] **129**, 268 (1931); Chem. Zentralbl. **1931**, II, 448; II. Mitteilung: Dies. Journ. [2] **129**, 273 (1931); Chem. Zentralbl. **1931**, II, 448.

Beschreibung der Versuche

Das Handelsdioxan der I. G. Farbenindustrie A.-G. wurde gereinigt nach dem von Eigenberger[1]) angegebenen Verfahren. Die Jodbestimmungen wurden nach der Methode von Baubigny[2]) ausgeführt.

1. Jodoform und Dioxan

Aus einer kaltgesättigten Lösung von Jodoform in Dioxan krystallisieren beim allmählichen Eindunsten bei 15° lange, farblose, kräftige Nadeln aus, die an der Luft rasch unter Abgabe von Dioxan in pulveriges, gelbliches Jodoform zerfallen.

Die nadelförmigen Krystalle wurden aus der Mutterlauge herausgenommen, kurz auf einer Tonplatte abgepreßt und die Analysenproben in einem verschlossenen Wägeglas bei Gegenwart von etwas Dioxan abgewogen.

0,2179, 0,0767 g Subst.: 0,3196, 0,1123 g AgJ.

$CHJ_3.C_4H_8O_2$ (481,86) Ber. J 79,03 Gef. J 79,28, 79,14

Die beiden Analysen beziehen sich auf zwei Präparate getrennter Darstellung.

0,3314 g Subst. erlitten beim Liegen an der Luft (20°) einen Gewichtsverlust von 0,0611 g, entsprechend 18,44 %; berechnet für $CHJ_3.C_4H_8O_2 \rightarrow CHJ_3$ ein Gewichtsverlust von 0,0606 g, entsprechend 18,29 %. Die zeitliche Abspaltung von Dioxan aus der Additionsverbindung ist in Fig. 1 dargestellt.

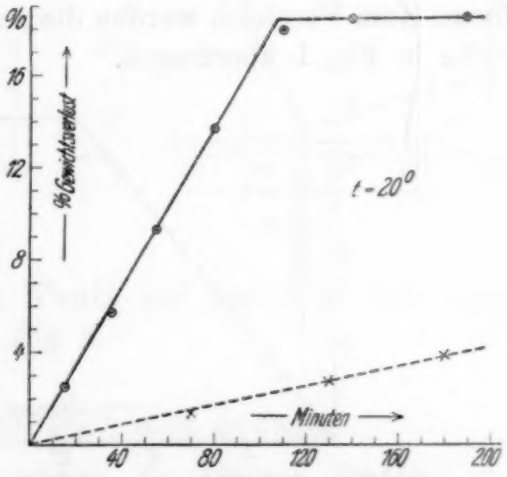


Fig. 1. ⊙ Jodoformverbindung
× Dijodoformverbindung

Engt man eine konz. Lösung von Jodoform in Dioxan unter Erwärmen ein, so erhält man nicht die Molekülverbindung; aus der Lösung krystallisieren gelbe Octaeder aus, die aus reinem Jodoform bestehen:

[1]) E. Eigenberger, dies. Journ. [2] **130**, 78 (1931).
[2]) H. Baubigny u. G. Chavanne, Compt. rend. **136**, 1197 (1903).

0,1490 g Subst.: 0,2666 g AgJ.

CHJ_3 (393,80) Ber. J 96,70 Gef. J 96,72

2. Dijodoform und Dioxan

Aus einer heiß gesättigten Lösung von Dijodoform in Dioxan scheiden sich beim Abkühlen farblose, flache rhomboedrische Krystalle aus, die in kaltem Dioxan schwer löslich sind. An der Luft verwittern die Krystalle allmählich unter Verlust von Dioxan.

0,1193, 0,0762 g Subst.: 0,1810, 0,1154 g AgJ.

$C_2J_4.C_4H_8O_2$ (619,78) Ber. J 81,92 Gef. J 82,01, 81,87

Die Analysen beziehen sich auf zwei verschiedene Präparate.

0,4961 g Subst. zeigten beim Liegen an der Luft (21 bis 21,5°) einen Gewichtsverlust von 0,0702 g, entsprechend 14,15%. Bei einem anderen Versuch ergaben 0,4714 g Subst. (19°) eine Gewichtsabnahme von 0,0676 g, entsprechend 14,30%. Berechnet für den Dioxangehalt der Verbindung 14,21%.

Den zeitlichen Verlauf der Dioxanabspaltung zeigt Fig. 2; es ist aus ihr ersichtlich, daß die Molekülverbindung von Dioxan mit Dijodoform erheblich beständiger ist als die mit Jodoform. Zum Vergleich wurden die Anfangsdaten dieser Versuchsreihe in Fig. 1 übertragen.

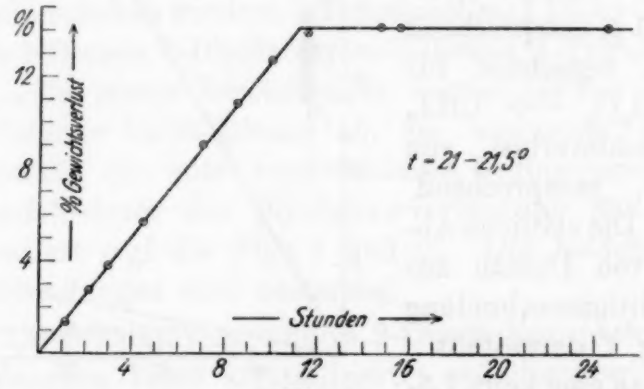


Fig. 2

3. Dijodacetylen und Dioxan

3 g Dijodacetylen[1]) wurden unter vorsichtigem Erwärmen in 12 g Dioxan gelöst. Beim Erkalten der Lösung schieden

[1]) Dargestellt nach H. Biltz u. E. Küppers, Ber. 37, 4415 (1904). Schmp. 78°.

sich dicke, balkenförmige Krystalle aus, die mit etwas Dioxan ausgewaschen, zur Analyse auf Ton scharf abgepreßt und im Exsiccator getrocknet wurden.

0,2656 g Subst.: 0,3414 g AgJ.

$C_2J_2.C_4H_8O_2$ (365,92) Ber. J 69,38 Gef. J 69,48

Die Krystalle sind an der Luft beständig und zeigen auch nach tagelangem Liegen keine Anzeichen von Verwitterung. Sie tauen bei 110° auf und beginnen sich bei 113—114° zu zersetzen unter Ausbildung brauner Flecken.

4. 1,2-Dijodäthan und Dioxan

Aus Lösungen von Dijodäthan in Dioxan krystallisiert das reine Jodid aus. Das Auftau-Schmelzdiagramm weist nur

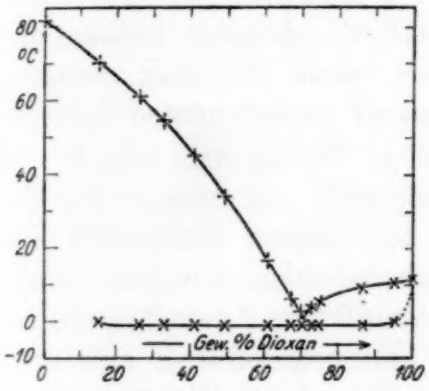


Fig. 3

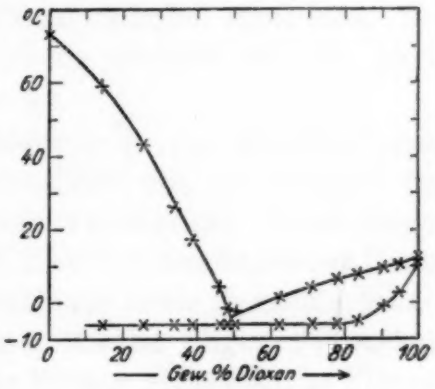


Fig. 4

einen einzigen eutektischen Punkt auf bei −1° und etwa 71 Gew.-Proz. Dioxan; vgl. Fig. 3.

5. 1,2-Dijodäthylen[1]) und Dioxan

Das Auftau-Schmelzdiagramm des binären Systems erweist, daß keine feste Verbindung auftritt. Die Schmelzkurve besteht aus zwei Ästen, die sich in dem eutektischen Punkt bei −6° und etwa 50 Gew.-Proz. Dioxan schneiden. Bei den dioxanreichsten Gemischen tritt Mischkrystallbildung auf.

---

[1]) Dargestellt nach H. Biltz, Ber. 30, 1207 (1897).

6. Jodol und Dioxan

Jodol löst sich leicht in kaltem Dioxan. Beim Eindunsten der Lösungen scheiden sich rhomboedrische Krystalle aus. Diese wurden von der Mutterlauge getrennt, mit wenig Dioxan ausgewaschen, auf gebranntem Ton scharf abgepreßt und im Exsiccator getrocknet.

0,3700 g Subst.: 0,5288 g AgJ.

$C_4HNJ_4.C_4H_8O_2$ (658,80) Ber. J 77,07 Gef. J 77,26

Die Additionsverbindung ist grünlich-gelb gefärbt und beim Liegen an der Luft beständig; sie schmilzt bei 155 bis 158° nach vorausgehender Verfärbung bei etwa 150°.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Di- und Trichloräthylen

Von Ernst Müller und Curt Hönn

(Eingegangen am 16. März 1932)

Bei Versuchen, die Gattermann-Kochsche Synthese auf Acetylen zu übertragen[1]), beobachteten wir, daß das Aluminiumchlorid und auch der Chlorwasserstoff auf das als Lösungsmittel dienende Di- bzw. Trichloräthylen einwirkten. Zur näheren Kenntnis dieser Einwirkung stellten wir die nachstehend beschriebenen Versuche an.

Leitet man bei 50° in Trichloräthylen, das mit Aluminiumchlorid versetzt ist, Chlorwasserstoffgas ein, so erwärmt sich die Flüssigkeit weiter, und nach 16stündiger Einwirkungsdauer entstehen außer den von F. Kaufler beschriebenen Pentachlorbutadienen[2]) zwei Tetrachloräthane sowie Hexachlorbenzol. Aus dem Reaktionsgemisch, einer dicken öligen Flüssigkeit, ließ sich mit Wasserdampf eine in Wasser nicht lösliche Flüssigkeit übertreiben, die als ein Gemisch von 1,1,1,2-Tetrachloräthan und 1,1,2,2-Tetrachloräthan erkannt wurde. Die beiden Verbindungen wurden durch Destillation getrennt. Sie hatten sich im Verhältnis 5:1 gebildet.

1. 0,2831 g Subst. (Sdp. 135°): 0,9665 g AgCl.
   $C_2H_2Cl_4$ Ber. Cl 84,52 Gef. Cl 84,46

2. 0,3487 g Subst. (Sdp. 146°): 1,1875 g AgCl.
   $C_2H_2Cl_4$ Ber. Cl 84,52 Gef. Cl 84,31

---

[1]) Curt Hönn, Inaug.-Diss. „Über die Einwirkung von Sauerstoff auf Acetylen unter dem Einfluß verschiedener Katalysatoren", Heidelberg 1928.

[2]) Ann. Chem. 433, 48 (1923).

Die Bildung des außerdem bei diesem Versuch erhaltenen Hexachlorbenzols ist auf die Abspaltung von 3 Mol. Chlorwasserstoff aus 3 Mol. Trichloräthylen und Zusammenlagerung der Reste zurückzuführen. Aus 200 g Trichloräthylen wurden 5 g dieser Verbindung erhalten. Daß sich das Hexachlorbenzol in der angeführten Weise bildet, bestätigte das Ergebnis eines Versuches, bei dem durch Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Trichloräthylen im geschlossenen Rohr ebenfalls Hexachlorbenzol gefunden wurde.

0,0556 g Subst.: 0,1669 g AgCl.

C_6Cl_6 Ber. Cl 74,73 Gef. Cl 74,26

Beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in 200 g Dichloräthylen bei Gegenwart von 10 g Aluminiumchlorid wurden 72 g eines Öles gewonnen, aus dem mit Wasserdampf 1,1,2-Trichloräthan vom Sdp. 114° übergetrieben werden konnte.

0,2432 g Subst.: 0,7846 g AgCl.

$C_2H_3Cl_3$ Ber. Cl 79,75 Gef. Cl 79,81

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde bei 13 mm destilliert. Die Hauptmenge ging bei 105—107° über. Beim Abkühlen erstarrte die Flüssigkeit zu weißen Blättchen vom Schmp. 49°. Bei Atmosphärendruck lag der Siedepunkt bei 230°. Die Analyse ergab, daß sich ein seither noch nicht beschriebenes Pentachlorbutan gebildet hatte. Bei dem angeführten Versuch wurden 20 g dieser Verbindung gewonnen.

0,2082, 0,2333 g Subst.: 0,1564, 0,1786 g CO_2, 0,0404, 0,0547 g H_2O. — 0,3514 g Subst.: 1,0908 g AgCl.

$C_4H_5Cl_5$	Ber. C 20,82	H 2,17	Cl 76,95
	Gef. „ 20,49, 20,88	„ 2,17, 2,62	„ 76,80

0,0191 g Subst. mit 0,1805 g Campher. D = 18°.

Ber. Mol.-Gew. 230 Gef. Mol.-Gew. 235.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

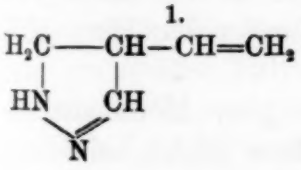
Über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Butadien

Von **Ernst Müller** und **Otto Roser**

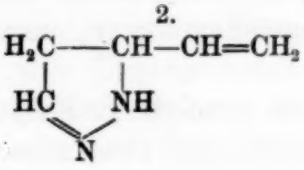
(Eingegangen am 16. März 1932)

Läßt man Butadien (1,3) und Diazomethan in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken, so ist nach 2 Tagen der Äther entfärbt. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt eine ölige Flüssigkeit zurück, die sich bei vermindertem Druck unzersetzt destillieren läßt. Die so gewonnene Verbindung löst sich in Wasser und organischen Lösungsmitteln gut auf, die wäßrige Lösung reagiert neutral. Beim Stehen färbt sich die Flüssigkeit in wenigen Tagen rot, um schließlich in eine rotbraune Gallerte überzugehen. Oxydationsmittel wirken heftig darauf ein, Kaliumpermanganatlösung wird augenblicklich entfärbt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_5H_8N_2$. Ein Molekül Butadien hat also ein Molekül Diazomethan aufgenommen. Für die so entstandene Verbindung sind drei verschiedene Aufbaumöglichkeiten denkbar:

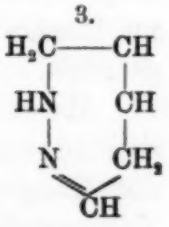
1.



2.



3.



Die wäßrige Lösung der Verbindung färbt einen Holzspan kräftig braungelb, ein Verhalten, das den Pyrazolinen eigentümlich ist. Das gewonnene Öl kann also nicht durch Anlagerung von Diazomethan an Butadien in 1,4-Stellung entstanden sein (Formel 3), sondern Diazomethan hat sich unter Bildung von Vinylpyrazolin an Butadien in 1,2-Stellung an-

gelagert. Die Formelbilder 2 und 3 entsprechen beide dieser Annahme, doch kann man zwischen ihnen auf Grund folgender Reaktion entscheiden.

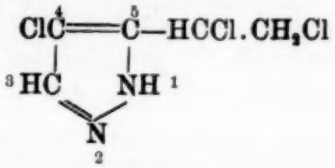
Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung des Vinylpyrazolins in Chloroform wird es zu Pyrazol oxydiert und zugleich Chlor aufgenommen. Der dabei auftretende Chlorwasserstoff wird zum Teil von dem Pyrazol zur Bildung von Pyrazolchlorhydrat verbraucht. Einige Stunden nach der Einwirkung des Chlors krystallisiert das sehr stark wasseranziehende salzsaure Pyrazol aus.

Bei Verbindungen, die den Formeln 1 und 2 entsprechend aufgebaut sind, ist es ohne weiteres klar, daß eine Oxydation zu einem Pyrazolabkömmling eintreten kann, beidemal ist eine Vinylgruppe als Seitenkette vorhanden, die noch zwei Chloratome aufzunehmen vermag. Die Elementaranalyse ergab nun als Zusammensetzung der Verbindung die Formel $C_5H_7N_2Cl_4$. Die Stellung des vierten Chloratoms ergibt sich, wenn man den Reaktionsverlauf sorgfältig beobachtet. Anfänglich wird ein mäßiger Chlorstrom vollständig aufgenommen, wobei nur Chlorwasserstoff entsteht. Nach vorübergehender Rotfärbung wird das Chlor ganz plötzlich nicht mehr aufgenommen, sondern entweicht, wodurch sich der Endpunkt der Einwirkung ganz genau feststellen läßt. Wäre ein Ersatz von Wasserstoff in der Seitenkette erfolgt, so hätte man den Eintritt von zwei Chloratomen an Stelle der beiden darin enthaltenen Wasserstoffatome erwarten müssen. Da aber nur ein Chloratom ersetzend eingetreten war, und außerdem das Chlor in der Kälte und im Dunkeln eingeleitet wurde, war es also in den Kern eingetreten.

Knorr[1]) hat gezeigt, daß Pyrazole gern Monohalogenverbindungen geben, und zwar ausschließlich solche, bei denen das Halogen in 4-Stellung sich befindet, d. h. also, dasjenige Kohlenstoffatom tauscht seinen Wasserstoff gegen Halogen aus, das seinerseits von zwei Kohlenstoffatomen umgeben ist. Von den beiden Pyrazolen, die aus den beiden möglichen Vinylpyrazolinen entstehen können, enthält nur eines in der 4-Stellung ein im Sinne Knorrs ersetzbares Wasserstoffatom, näm-

[1]) Ber. 28, 715 (1895).

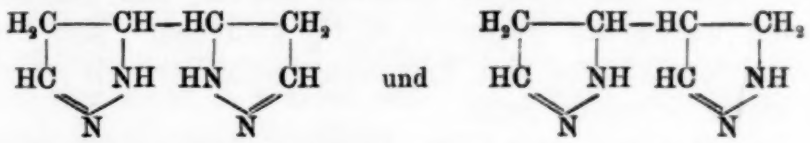
lich dasjenige, welches aus dem Vinylpyrazolin der Formel 2 entstehen kann. Das gewonnene Vinylpyrazolin hat also seine Seitenkette in Stellung 5, und das durch Chlorierung entstehende Pyrazol folgenden Aufbau:



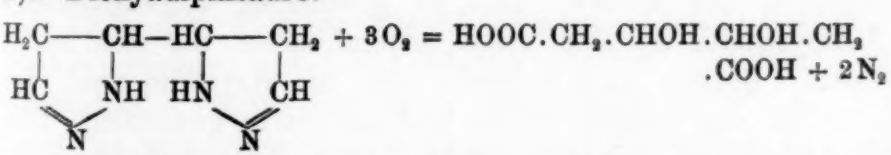
Die wäßrige Lösung des Vinylpyrazolins reagiert neutral, seine basische Eigenschaft beweist jedoch die Bildung gut krystallisierender Salze mit Pikrinsäure und Platinchlorwasserstoffsäure.

Läßt man auf eine ätherische Lösung von 5-Vinylpyrazolin Diazomethan einwirken, so scheiden sich nach einigen Tagen aus der Lösung Krystalle aus, die die Zusammensetzung $C_6H_{10}N_4$ haben. Die wäßrige Lösung dieser neuen Verbindung zeigt deutlich die Reaktion der Pyrazoline. Auch sie ist an der Luft und im Licht unter Braunfärbung zersetzlich.

Vinylpyrazolin kann mit Diazomethan zwei Anlagerungsverbindungen bilden, die gleichzeitig Pyrazoline sind:



Um entscheiden zu können, welche von beiden Formeln der neuen Verbindung zukommt, wurde das von uns so genannte Bipyrazolin mit Kaliumpermanganat oxydiert. Dabei erhielten wir ein weißes Pulver, dessen Zusammensetzung zu $C_6H_{10}O_6$ ermittelt wurde. Die Verbindung löste sich in Wasser, die wäßrige Lösung reagierte sauer, und durch Titrieren wurde festgestellt, daß eine zweibasische Säure vorlag, und zwar 2,2′-Dioxyadipinsäure:



Durch die Einwirkung von Diazomethan auf Vinylpyrazolin war also 5,5′-Bipyrazolin entstanden. Damit ist auch end-

gültig sicher, daß aus Diazomethan und Butadien 5-Vinylpyrazolin entstanden war.

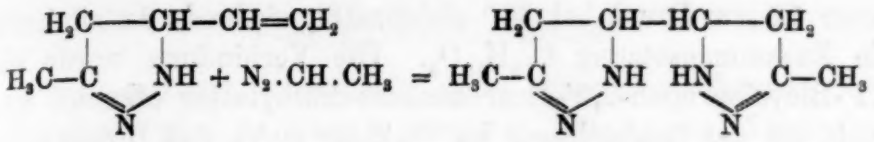
5,5'-Bipyrazolin bildet gut krystallisierende Salze. So fällt z. B. beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung des Bipyrazolins ein Bichlorhydrat aus, das Bipyrazolin verhält sich demnach als zweisäurige Base. Beide Chloratome können mit Silbernitrat aus der wäßrigen Lösung ausgefällt werden. Gegen Pikrinsäure verhält sich das Bipyrazolin entsprechend, und auch Platinchlorwasserstoffsäure bildet ein Chlorplatinat.

Die Oxydation mit Chlor führt auch beim Bipyrazolin bis zum Bichlorhydrat eines Bipyrazols. Dessen wäßrige Lösung zeigt nicht mehr das Verhalten der Pyrazoline und entfärbt auch Permanganatlösung nicht.

In entsprechender Weise wie Diazomethan ließen wir auch Diazoäthan auf Butadien einwirken. Aus der nach eintägigem Stehen entfärbten ätherischen Lösung gewannen wir ein Öl, das in Farbe, Geruch und sonstigen Eigenschaften weitgehende Ähnlichkeit mit dem Vinylpyrazolin zeigte. Die neue Verbindung war also wohl 3-Methyl-5-vinyl-pyrazolin, welche Annahme durch die Analyse bestätigt wurde. Als Zusammensetzung wurde die Formel $C_6H_{10}N_2$ gefunden. Mit Platinchlorwasserstoffsäure und Pikrinsäure erhielten wir ebenfalls gut krystallisierende Salze.

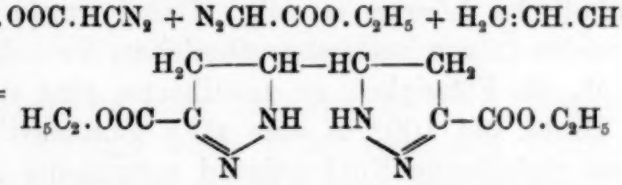
Die Oxydation mit Chlor führte nicht zu einem einheitlichen, krystallisierenden Stoff.

Läßt man auf das 3-Methyl-5-vinyl-pyrazolin Diazoäthan einwirken, so lagert sich dieses an die Doppelbindung der Vinylgruppe an. Die Reaktion verläuft genau wie die Bildung von Bipyrazolin aus Vinylpyrazolin und Diazomethan, nur daß die hier entstehende Dimethylverbindung in Äther viel leichter löslich ist. Man erhält die feste Verbindung erst nach dem Abdunsten des Äthers. Das so gewonnene 3,3'-Dimethyl-5,5-Bipyrazolin ist eine weiße Krystallmasse, die sich leicht zersetzt. Bereits nach 2 Tagen sind die Krystalle auch bei Ausschluß des Lichtes braun und schmierig geworden. Das Chlorhydrat ist jedoch haltbar. Auch Dimethylbipyrazolin färbt einen Holzspan tief gelbbraun. Die Analyse ergibt die Formel $C_8H_{12}N_4$:



Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung fällt das dunkelgelbe Chlorhydrat aus. Das Dimethylbipyrazolin verhält sich wie das Bipyrazolin als zweisäurige Base.

Diazoessigester verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Butadien. Erhitzt man jedoch 1 Mol. Butadien mit 2 Mol. Diazoessigester 3—4 Tage auf 100°, so bilden sich Krystalle, deren Analyse die Summenformel $C_{12}H_{18}N_4O_4$ ergibt.



Das Butadien hatte also mit 2 Mol. Diazoessigester entsprechend reagiert wie mit Diazomethan unter Bildung des 5,5′-Bipyrazolin-3,3′-dicarbonsäurediäthylesters. Vor allem zeichnet sich dieser Ester durch größere Beständigkeit gegenüber den bisher beschriebenen Bipyrazolinen aus. Auch verhält er sich anders gegen Lösungsmittel; er löst sich nur in Säuren und etwas in Alkohol auf. Die Lösung in Säuren zeigt deutlich die Pyrazolinreaktion.

Bei dem Versuch, die freie Carbonsäure zu erhalten, entstand nur ein nicht krystallisierendes Öl, das sich beim Erhitzen im Vakuum auf 150° zersetzte. Dabei sublimierte ein gelbweißes Pulver, das durch Bestimmung des Schmelzpunkts und Mischschmelzpunkts als 5,5′-Bipyrazolin erkannt wurde. Damit ist auch die oben angeführte Formel für den Ester bewiesen, da er durch Kohlendioxydverlust beim Erhitzen in dieses übergegangen war. Der Ester bildet ein Chlorhydrat, das nach dem Sättigen der alkoholischen Lösung des Esters auskrystallisiert und leicht Wasser anzieht. Kocht man die alkoholische Lösung des Esters mit Hydrazinhydrat, so erhält man das in schönen weißen Nadeln krystallisierende Hydrazid.

Das beim Erhitzen in dem Bombenrohr neben den Krystallen des Esters erhaltene Öl wurde gebrochen destilliert. Der

unter 12 mm Druck bei 60° gleichmäßig siedende Anteil hatte die Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_4$. Die Verbindung wurde als 1,1'-Bicyclopropan-2,2'-dicarbonsäure-diäthylester erkannt, was auch mit der Beobachtung im Einklang steht, daß Bromwasser in der Kälte nicht, beim Kochen nur langsam entfärbt wird. Daß dieser Ester wirklich durch Abspaltung von Stickstoff aus dem Bipyrazolin-dicarbonsäureester entstanden war, konnten wir dadurch zeigen, daß wir das Reaktionsgemisch etwa 10 Tage im geschlossenen Rohr erhitzten, wobei das ganze Pyrazolin verschwand und nur der oben beschriebene Ester zurückblieb, dessen Menge entsprechend größer war.

Um aus dem Ester die freie Säure zu gewinnen, wurde dessen alkoholische Lösung verseift. Dabei wurde ein nicht krystallisierendes Öl von buttersäureähnlichem Geruch erhalten. Beim Versuch, die Flüssigkeit zu destillieren, ging sie bei vermindertem Druck bei 100° in eine zähe gummiartige Masse über, die mit Sodalösung Kohlendioxyd entwickelte und unter Aufquellen in das Natriumsalz überging. Beim Stehen im Vakuum verwandelte sich die Gallerte in ein feines Pulver.

Beschreibung der Versuche

5-Vinyl-pyrazolin

In 50 ccm absolutem Äther werden unter Kühlung auf — 20° 12 g trockenes Butadien gelöst. Zu dieser Lösung tropft man eine ätherische Lösung von Diazomethan, die man aus 12,5 g Nitrosomethylurethan bereitet. Nach zweitägigem Stehen ist der Äther entfärbt. Er wird abdestilliert. Bei 11 mm Druck erhält man aus dem Rückstand ein bei 50° siedendes, farbloses, angenehm riechendes Öl, das sich gut in Wasser und organischen Lösungsmitteln auflöst. Schon nach wenigen Tagen färbt es sich rotbraun und geht in eine zähe glasige Masse über. Die Einwirkung von Diazomethan auf Butadien verläuft quantitativ, aus den oben angegebenen Mengen werden durchschnittlich 6,5 g Vinylpyrazolin gewonnen.

0,1313 g Subst.: 0,3012 g CO_2, 0,0960 g H_2O. — 0,1338 g Subst.: 32,5 ccm N (16°, 749 mm). — 0,108 g Subst. in 35,2 g Wasser: $\Delta = 0{,}058°$.

$C_5H_8N_2$	Ber. C 62,50	H 8,33	N 29,16	Mol-Gew. 96
	Gef. „ 62,55	„ 8,12	„ 28,28	„ 98

Vinylpyrazolin-pikrat

Ein geringer Überschuß einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure wird zu einer ätherischen Lösung von Vinylpyrazolin gegeben. Das als gelbes Pulver ausfallende Salz wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Beim Erhitzen verpufft es leicht, weshalb man bei der Stickstoffbestimmung recht vorsichtig verfahren muß. Ähnlich verhalten sich auch die Pikrate der später beschriebenen Verbindungen.

0,1474 g Subst.: 27,9 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{11}H_{11}N_5O_7$ Ber. N 21,54 Gef. N 21,31

Vinylpyrazolin-chlorplatinat

In eine sehr konz. Lösung von 0,4 g Vinylpyrazolin in absolutem Alkohol wird 10 Minuten lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet und die konz. alkoholische Lösung von 1 g Platinchlorwasserstoffsäure zugegeben. Das gelbe Salz, welches sogleich ausfällt, wird mit Äther gewaschen, getrocknet und analysiert. Es zersetzt sich beim Erhitzen und löst sich leicht in Wasser und Alkohol, jedoch nicht in Äther.

0,0579 g Subst.: 0,0187 g Pt.

$(C_5H_9N_2)_2.PtCl_6$ Ber. Pt 32,4 Gef. Pt 33,3

Oxydation des Vinylpyrazolins mit Chlor

6 g Vinylpyrazolin werden in trockenem Chloroform gelöst und in die Lösung trockenes Chlor eingeleitet. Die vorher farblose Flüssigkeit färbt sich rot, und Ströme von Chlorwasserstoff entweichen. Nach einiger Zeit wird die Lösung wieder hell und nimmt kein Chlor mehr auf. Nach mehreren Stunden haben sich farblose Nadeln abgeschieden, die mit Äther gewaschen und getrocknet werden. Nach vorsichtigem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt die Verbindung bei 109°. Sie zerfließt an der Luft, löst sich leicht in Alkohol und Eisessig, jedoch nicht in Äther und Chloroform. Die Lösung in Wasser zeigt keine Pyrazolinreaktion. Ein Teil des Chlors ist salzartig gebunden, was durch Versetzen der wäßrigen Lösung mit Silbernitrat gezeigt werden kann.

0,1252 g Subst.: 0,1155 g CO_2, 0,0282 g H_2O. — 0,1660 g Subst.: 16,50 ccm N (14°, 743 mm). — 0,1502 g Subst.: 0,3664 g AgCl.

$C_5H_6N_2Cl_4$	Ber. C 25,24	H 2,54	N 11,84	Cl 60,16
	Gef. „ 25,15	„ 2,50	„ 11,50	„ 60,10

Methyl-vinyl-pyrazolin

In 50 ccm absolutem Äther werden 8 g Butadien unter Kühlung gelöst und die aus 10 g Nitrosoäthylurethan bereitete ätherische Lösung von Diazoäthan zugetropft. Nach 24 Stunden ist die braune Lösung entfärbt, der Äther wird abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp.$_{11\ mm}$ 55°. Frisch destilliertes Methyl-vinyl-pyrazolin ist ein farbloses, angenehm riechendes Öl, das sich gut in Wasser, Säuren und organischen Lösungsmitteln, in Basen jedoch wenig löst. Nach mehrtägigem Stehen färbt es sich dunkel und geht in eine braune Gallerte über.

0,1153 g Subst.: 0,2761 g CO_2, 0,0943 g H_2O. — 0,1325 g Subst.: 29,3 ccm N (14°, 749 mm).

$C_6H_{10}N_2$	Ber. C 65,45	H 9,09	N 25,45
	Gef. „ 65,31	„ 9,10	„ 25,51

Methyl-vinyl-pyrazolin-pikrat

4,5 g Pikrinsäure werden in ätherischer Lösung zu einer Lösung von 2 g Methyl-vinyl-pyrazolin gegeben. Das als gelbes Pulver ausfallende Pikrat wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet.

0,0829 g Subst.: 15,0 ccm N (12°, 745 mm).

$C_6H_{10}N_2.C_6H_3N_3O_7$	Ber. N 20,6	Gef. N 20,9

Methyl-vinyl-pyrazolin-chlorplatinat

0,42 g Methyl-vinyl-pyrazolin werden in 7 ccm absolutem Alkohol gelöst und eine Viertelstunde lang Chlorwasserstoff eingeleitet. Dann wird eine Lösung von 1 g Platinchlorwasserstoff in 5 ccm absolutem Alkohol zugegeben, das Chlorplatinat mittels Äther gefällt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es löst sich in Alkohol und in Wasser, aber nicht in Chloroform oder Äther. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne zu schmelzen.

0,0868 g Subst.: 0,0270 g Pt.

$(C_6H_{11}N_2)_2.PtCl_6$	Ber. Pt 30,95	Gef. Pt 31,1

5,5′-Bipyrazolin

Leitet man in die ätherische Lösung von 6 g Vinylpyrazolin Diazomethan aus 12,5 g Nitrosomethylurethan, so wird die Lösung nach einigen Tagen farblos, wobei ungefärbte Krystalle entstehen, die abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen und getrocknet werden. Ausbeute rund 45%. Schmp. 138°.

Frisch dargestelltes Bipyrazolin löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und auch in Wasser, jedoch wenig in Äther und gar nicht in Petroläther. In sämtlichen Säuren ist es gut löslich. Die wäßrige Lösung färbt einen Holzspan kräftig braungelb. Man krystallisiert es am besten rasch aus absolutem Alkohol um. Beim Stehen am Licht färben sich die Krystalle in wenigen Tagen braun und werden schmierig, im Dunkeln halten sie sich länger. Das Bipyrazolin bildet gut krystallisierende Salze.

3,86 mg Subst.: 7,45 mg CO_2, 2,46 mg H_2O. — 0,1118 g Subst.: 39,9 ccm N (18°, 756 mm). — 0,0904 g Subst. in 28,7 g Wasser: $\Delta = 0{,}045°$.

$C_6H_{10}N_4$	Ber. C 52,17	H 7,25	N 40,58	Mol.-Gew.	138
	Gef. „ 52,4	„ 7,1	„ 40,8	„	131

Bipyrazolin-chlorhydrat

In die konz. alkoholische Lösung von Bipyrazolin wird trockner Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei man gut kühlen muß. Das als braunes Pulver ausfallende Chlorhydrat löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Äther und Benzol. Kaliumpermanganat wird sofort entfärbt. Schmp. 176°.

3,370 g Subst.: 1,750 mg H_2O, 4,250 mg CO_2. — 0,1252 g Subst.: 29,6 ccm N (20°, 755 mm). — 0,0856 g Subst.: 0,1154 g AgCl.

$C_6H_{12}N_4Cl_2$	Ber. C 34,12	H 5,68	N 26,54	Cl	33,65
	Gef. „ 34,36	„ 5,81	„ 26,7	„	33,36

Daß das Chlor in dieser Verbindung salzartig gebunden ist, konnten wir dadurch zeigen, daß wir die wäßrige Lösung mit Silbernitrat fällten.

0,0870 g Subst.: 0,1206 g AgCl.

Ber. Cl 33,65 Gef. Cl 33,97

Bipyrazolin-pikrat

Beim Zusammengeben ätherischer Lösungen von Pikrinsäure und Bipyrazolin fällt das Pikrat als hellgelbes Pulver aus. Schmp. 174° unter Bräunung.

0,1208 g Subst.: 25,2 ccm N (16°, 743 ccm).

$(C_6H_{10}N_4).2(C_6H_8N_8O_7)$ Ber. N 23,5 Gef. N 23,6

Bipyrazolin-chlorplatinat

0,4 g Bipyrazolin in alkoholischer Lösung bringt man zur alkoholischen Lösung von 1 g Platinchlorwasserstoff, wobei das Chlorplatinat als dunkelgelbes Pulver ausfällt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, beim Erhitzen ohne Verflüssigung zersetzlich.

0,1129 g Subst.: 0,0405 g Pt.

$C_6H_{10}N_4.H_2PtCl_6$ Ber. Pt 35,6 Gef. Pt 35,88

Oxydation des Bipyrazolins mit Chlor

Löst man Bipyrazolin in Chloroform und leitet unter Kühlung trocknes Chlor ein, so fällt nach wenigen Minuten ein gelbliches Krystallpulver aus, wobei viel Chlorwasserstoff entweicht. Sobald Chlorgeruch auftritt, wird das Einleiten unterbrochen, die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Schmp. 210° unter Zersetzung. Das Pulver löst sich in Alkohol und Wasser, aber nicht in Äther.

Die wäßrige Lösung zeigt nicht die Reaktion der Pyrazoline. Aus der Analyse ergibt sich, daß neben der Oxydation zu einem Pyrazol noch ein Ersatz von Wasserstoff durch Chlor stattgefunden hat, denn man findet bei der Bestimmung des gesamten Chlors einen höheren Wert als der Formel $C_6H_8N_4Cl_2$ entspricht. Bei der Bestimmung des Chlors in wäßriger Lösung findet man einen niedrigeren Wert als bei der Analyse nach Carius, so daß man annehmen muß, daß ein Teil des Chlors an Kohlenstoff gebunden ist. Wahrscheinlich lag ein Gemisch von Bipyrazol-chlorhydrat mit einem chlorsubstituierten Pyrazol-chlorhydrat vor, worauf auch die Bestimmungen des Kohlenstoff- und Stickstoffgehaltes hindeuten, wobei Werte erhalten wurden, die zwischen den für $C_6H_7N_4Cl_3$ und $C_6H_6N_4Cl_4$ berechneten liegen. Eine Trennung der beiden Verbindungen konnte jedoch nicht erreicht werden. Auch der Versuch, die freie Pyrazolbase zu gewinnen, führte zu einem zähen braunen Stoff, der nicht destilliert werden konnte.

3,270, 3,370 mg Subst.: 4,420, 4,520 mg CO_2, 1,280, 1,480 mg H_2O. — 0,0940 g Subst.: 22,4 ccm N (18°, 738 mm). — 0,0710 g Subst.: 0,1010 g AgCl.

$C_8H_8N_4Cl_2$	Ber.	C 34,78		H 3,86		N 27,05	Cl 34,30
	Gef.	„ 36,85, 36,58		„ 4,50, 4,90		„ 26,34	„ 35,19

3,3'-Dimethyl-5,5'-Bipyrazolin

Zu 4 g Methyl-vinylpyrazolin wird die aus 10 g Nitrosoäthylurethan hergestellte ätherische Lösung von Diazoäthan zugetropft. Nach 4 Tagen ist die kühl gehaltene Lösung entfärbt. Beim Abdunsten des Äthers bleibt ein weißer Krystallbrei zurück, der auf Ton getrocknet, in Alkohol aufgeschlämmt und abgesaugt wird. Schmp. 69°. Das Dimethyl-bipyrazolin ist außer in Alkalien in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Die Verbindung zersetzt sich nach wenigen Tagen unter Braunfärbung. Mit Chlor reagiert sie lebhaft, und ihre wäßrige Lösung entfärbt Kaliumpermanganatlösung sofort.

3,55 mg Subst.: 7,48 mg CO_2, 2,69 mg H_2O. — 0,1064 g Subst.: 31,6 ccm N (16°, 751 mm).

$C_8H_{14}N_4$	Ber.	C 57,83	H 8,43	N 33,73
	Gef.	„ 57,46	„ 8,47	„ 34,00

Dimethyl-bipyrazolin-chlorhydrat

2 g Dimethylbipyrazolin werden in absolutem Alkohol gelöst und langsam trocknes Chlor eingeleitet. Die Lösung färbt sich zunächst rotgelb, und bald darauf fällt das Salz als rotgelbes Pulver aus. Ausbeute rund 90%. Es schmilzt unter Zersetzung bei 169°, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Die wäßrige Lösung zeigt die Reaktion der Pyrazoline und entfärbt Permanganat sofort.

3,46 mg Subst.: 5,07 mg CO_2, 2,060 mg H_2O. — 3,65 mg Subst.: 0,731 ccm N (18°, 756 mm). — 0,1010 g Subst.: 0,1230 g AgCl.

$C_8H_{16}N_4Cl_2$	Ber.	C 40,17	H 6,69	N 23,43	Cl 29,70
	Gef.	„ 39,96	„ 6,66	„ 23,37	„ 30,06

Beide Chloratome sind ionogen gebunden, denn sie werden aus der wäßrigen Lösung durch Silbernitrat ausgefällt:

0,1241 g Subst.: 0,1468 g AgCl.

Ber. Cl 29,70 Gef. Cl 29,26

Dimethyl-bipyrazolin-chlorplatinat

0,4 g Dimethyl-bipyrazolin werden in ganz wenig Alkohol gelöst, und die ebenfalls konz. Lösung von 1 g Platinchlorwasserstoffsäure in Alkohol zugegeben. Das Salz fällt als gelbbraunes Krystallpulver aus. Es wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Beim Erwärmen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Die wäßrige Lösung gibt die Pyrazolinreaktion.

0,1172 g Subst.: 0,0296 g Pt.
$C_8H_{16}N_4.PtCl_6$ Ber. Pt 33,85 Gef. Pt 33,78

Oxydation von 5,5′-Bipyrazolin mit Kaliumpermanganat

3 g Bipyrazolin werden mit Sodalösung versetzt und bis zur bleibenden Rotfärbung Permanganatlösung zugetropft, mit schwefliger Säure eben entfärbt, vom Braunstein abgesaugt, eingedampft, mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und wieder eingedampft. Nach dem Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther erhält man ein weißes Pulver, das als 2,2′-Dioxyadipinsäure erkannt wurde: Die wäßrige Lösung reagiert sauer, und die Titration ergab die Zweibasischkeit der Säure.

1,58 mg Subst.: 2,290 mg CO_2, 0,585 g H_2O.
$C_6H_{10}O_6$ Ber. C 40,44 H 5,60
Gef. „ 39,50 „ 4,10

0,1620 g Subst.: 18,87 ccm n/10-NaOH. Ber. 18,98 ccm n/10-NaOH.
0,1268 g Subst.: 14,35 ccm n/10-NaOH. Ber. 14,44 ccm n/10-NaOH.

5,5′-Bipyrazolin-3,3′-Dicarbonsäure-diäthylester; Bi-cyclo-propan-dicarbonsäure-diäthylester

In 10 g Diazoessigester, der sich in einer Volhardbombe befindet, löst man unter Kühlung 3 g Butadien und erwärmt das Rohr nach dem Zuschmelzen 4 Tage auf 100°. Nach dieser Zeit haben sich im Rohr neben einem braunen Öl Krystalle gebildet, die nach dem Waschen mit Äther bei 195° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind wenig löslich in organischen Lösungsmitteln, aber leicht in Säuren. Das Chlorhydrat ist sehr wasseranziehend, die wäßrige Lösung zeigt die Pyrazolinreaktion. Im Dunkeln ist der Ester unverändert haltbar. Ausbeute nach 168stündigem Erhitzen 1,5 g entspr. rund 10%.

3,890 mg Subst: 7,33 mg CO_2, 2,27 mg H_2O. — 5,71 mg Subst.: 0,963 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{12}H_{18}O_4N_4$	Ber. C 51,06	H 6,38	N 19,85
	Gef. „ 51,38	„ 6,50	„ 19,80

Das Filtrat von dem Ester wird im Vakuum destilliert. Dabei erhält man keinen unveränderten Diazoessigester zurück, sondern eine bei 12 mm Druck bei 60° siedende Flüssigkeit, die keinen Stickstoff mehr enthält. Der Bipyrazolin-dicarbonsäure-diäthylester hatte sich in Bicyclopropan-dicarbonsäure-diäthylester verwandelt.

Läßt man die Einwirkung des Diazoessigesters auf Butadien längere Zeit geschehen, so erhält man nach 3 Wochen gar keinen festen Stoff, sondern nur in größerer Ausbeute den Bicyclopropanester.

3,88 mg Subst.: 9,12 mg CO_2, 2,78 mg H_2O.

$C_{12}H_{18}O_4$	Ber. C 63,72	H 7,96
	Gef. „ 64,09	„ 8,02

Verseifung des Bicyclopropan-dicarbonsäure-diäthylesters

5 g des Esters werden mit 20 ccm methylalkoholischem Kali 2 Stunden gekocht, mit Wasser versetzt und der Methylalkohol durch Erwärmen vertrieben. Nach dem Ansäuern fällt ein gelbes Öl von ranzigem Geruch aus, das mit Äther ausgeschüttelt wird. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Abdampfen des Äthers bleibt eine nicht krystallisierende Masse zurück, die beim Erwärmen auf 100° im Vakuum leimartig wird und so nicht gereinigt werden konnte. Mit überschüssiger Sodalösung entsteht unter Aufquellen eine Gallerte, die mit Wasser gründlich ausgewaschen und getrocknet wird. Dabei bleibt das Natriumsalz der Bicyclopropan-dicarbonsäure als weißes Pulver zurück.

0,1264, 0,1356 g Subst.: 0,0826, 0,0890 g Na_2SO_4.

$C_5H_6O_4Na_2$	Ber. Na 21,49	Gef. Na 21,17, 21,25

Hydrazid der 5,5′-Bipyrazolin-3,3′-Dicarbonsäure

1 g Bipyrazolindicarbonsäureester wird mit 20 ccm absolutem Alkohol versetzt und die berechnete Menge Hydrazinhydrat zugegeben. Der Ester löst sich nach kurzer Zeit,

wenn man auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Abkühlen entstehen farblose Krystalle, die aus absolutem Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 245° unter Zersetzung.

1,62 mg Subst.: 0,610 ccm N (19°, 762 mm).

$C_8H_{14}O_2N_8$ Ber. N 44,09 Gef. N 43,92

Gibt man zu der wäßrigen Lösung des Hydrazids Benzaldehyd und schüttelt kräftig um, so fällt seine Benzalverbindung als weißes Pulver aus, das bei 280° unter Zersetzung schmilzt.

1,39 mg Subst.: 0,319 ccm N (18°, 741 mm).

$C_{22}H_{22}O_2N_8$ Ber. N 26,04 Gef. N 26,28

Tropft man in die verdünnt salzsaure Lösung des Hydrazids Natriumnitritlösung, so fällt das hellgelbe Azid sofort aus, welches beim Erwärmen auf einem Spatel heftig verpufft.

1,160 mg Subst.: 0,513 ccm N (21°, 744 mm).

$C_8H_8O_2N_{10}$ Ber. N 50,79 Gef. 50,26

Zusammenfassung

Butadien lagert aliphatische Diazoverbindungen in 1—2-Stellung an. Diazomethan sowie Diazoäthan bilden zunächst Vinylpyrazoline, farblose Flüssigkeiten, die unter vermindertem Druck unzersetzt destilliert werden können. Sie sind leicht zersetzlich, ihre Pikrate und Chlorplatinate sind schön krystallisierte Verbindungen, die gut haltbar sind.

Bei weiterer Einwirkung der erwähnten Diazoverbindungen entstehen Bipyrazoline. Diazoessigester reagiert erst bei höherer Temperatur mit dem Butadien und bildet Bipyrazolindicarbonsäureester, der bei längerem Erhitzen in Bicyclopropan-dicarbonsäureester übergeht.

Die Bipyrazoline sind krystallisierte farblose Verbindungen, die sich in freiem Zustand langsam zersetzen. Ihre Chlorhydrate, Pikrate und Chlorplatinate sind jedoch beständig. Bipyrazolin-dicarbonsäureester bildet ebenfalls farblose Krystalle, die wesentlich beständiger sind als Bipyrazolin.